

Synthese thermoplastischer Si-basierter Polymere mit hoher thermischer Beständigkeit für die Herstellung von Bauteilen

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt
genehmigte

Dissertation

zur
Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften.
Eingereicht von
Master of Science Ricardo Chavez
aus Mexiko-Stadt, Mexiko.

Hauptberichterstatter:	Prof. Dr. R. Riedel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. W. Ensinger
Tag der Einreichung:	18.07.2011
Tag der mündlichen Prüfung:	23.08.2011

Darmstadt 2012

Für

Raul Chavez und Maria del Carmen Medellin

“Anybody who has been seriously engaged in scientific work of any kind realizes that over the entrance to the gates of the temple of science are written the words: ‘you must have faith’. It is a quality which the scientist cannot dispense with.”

Max Planck
(1858–1947)
Deutscher Physiker

“The bones of the science are the facts, but the muscles and the nerves are the meaning that the people give to them. However, the soul of the science are the ideas.”

Ruy Perez Tamayo
(1924–)
Mexikanischer Forscher

“The art of the science: walk the path already walked by others, watch what they have watched, and see what they were not able to see.”

Anonym

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand vom November 2006 bis Dezember 2009 im Rahmen einer Zusammenarbeit zwischen der Firma Robert Bosch GmbH, Waiblingen und dem Fachgebiet *Disperse Feststoffe* des Fachbereichs Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt. Mein Dank an dieser Stelle gilt all denjenigen, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. R. Riedel, Leiter des Fachgebietes *Disperse Feststoffe* der TU Darmstadt, für die Betreuung der Arbeit, sein großes Interesse und die zahlreichen konstruktiven Diskussionen;

Herrn Prof. Dr. W. Ensinger, Leiter des Fachgebietes *Materialanalytik* der TU Darmstadt, für die Übernahme des Mitberichts und das Interesse an meiner Arbeit;

den Herren Dr. Andre Zimmerman und Dr. Wilfried Aichele der Firma Robert Bosch GmbH, Waiblingen, für Ihre Betreuung, die vielen konstruktiven Kommentare, und der Firma Robert Bosch GmbH für die finanzielle Unterstützung;

Herrn Dr. Emanuel Ionescu des Fachgebietes *Disperse Feststoffe* der TU Darmstadt für die zahlreichen Diskussionen im Rahmen meiner Arbeit.

Weiterhin danke ich:

Frau Claudia Fasel für die Durchführung der thermischen Analysen der hergestellten Materialien und Proben;

Herrn Prof. Corneliu Balan der Polytechnischen Universität Bucharest für die gelungene Kooperation auf dem Gebiet der Rheologie, die zahlreichen Diskussionen, und die Möglichkeit der Durchführung der rheologischen Untersuchungen in seinen Einrichtungen;

Frau Dr. Aitana Tamayo und Herrn Ravi Prasad für die Unterstützung bei der Auswertung der SAXS- und WAXS-Messungen im Rahmen dieses Projektes.

Meinen Kolleginnen und Kollegen danke ich nicht zuletzt für die fruchtbare und jederzeit sehr gute Zusammenarbeit, insbesondere Frau Gabriela Mera, Frau Miria Andrade, Frau Ilaria Menapace, Herrn Christoph Linck und Herrn Benjamin Papendorf.

Aus vorliegender Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

Chavez, R., Ionescu, E., Balan, C., Fasel, C., Riedel, R. "Effect of ambient atmosphere on crosslinking of Polysilazanes". *Journal of Applied Polymer Science*. 119 (2011): 794.

Chavez, R., Ionescu, E., Fasel, C., Riedel, R. "Silicon-containing Polyimide-Based Polymers with High Temperature Stability". *Chemistry of Materials*. 22 (2010): 3823.

Chavez, R., Riedel, R., Zimmermann, A., Ionescu, Aichele, W. "Tetraamine Disiloxane and Polyimides produced thereby". Patent No. WO 2011/089111 A1. 18.01.2011.

Verwendete Abkürzungen, Größen und Symbole

A	Fläche	[m ²]
b. E.	Beliebige Einheiten	[-]
CP	Kegel-Platte–Messeinrichtung	[-]
DMAc	Dimethylacetamid	[-]
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie	[-]
EA	Elementaranalyse	[-]
E _B	Bindungsenergie	[kJ/mol]
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie	[-]
G'	Speichermodul	[Pa]
G''	Verlustmodul	[Pa]
I	Intensität	[b. E.]
IR	Infrarotspektroskopie	[-]
L _B	Bindungslänge	[Å]
M	Masse	[% , g]
MS	Massenspektrometrie	[-]
NMR	Kernspinrezonanzspektroskopie	[-]
P	Druck	[Pa]
PDC	Polymerabgeleiteten Keramiken	[-]
PP	Platte-Platte-Messeinrichtung	[-]
q	Streuvektor	[nm ⁻¹]
RT	Raumtemperatur	[°C]
STA	Simultane Thermoanalyse	[-]
T	Temperatur	[°C]
TG	Thermogravimetrie	[-]
T _g	Glasübergangstemperatur	[°C]
T	Zeit	[s]
TR	Transmission	[b. E.]
W	Wärmestrom	[μV/mg]
W _B	Bindungswinkel	[°]
W _n	Normierter Wärmestrom	[-]
Γ	Deformation	[-]
δ	Chemische Verschiebung	[ppm]

η^*	Komplexe Viskosität	[Pa.s]
$d\eta^*/dt$	Ableitung der komplexen Viskosität nach der Zeit	[Pa]
ν	Wellenzahl	[cm ⁻¹]
σ	Spannungstensor	[Pa]
τ	Schubspannung	[Pa]
ω	Kreisfrequenz	[rad/s]

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Ziel	4
1.3 Aufgabenstellung und Lösungsansätze	5
 2. LITERATURÜBERSICHT	 7
2.1 Polymere für Hochtemperaturanwendungen.....	7
2.2 Kohlenstoff-basierte Polyimide.....	9
<i>2.2.1 Allgemeine Beschreibung</i>	<i>10</i>
<i>2.2.2 Stand der Technik der Verarbeitungsmethoden für Polyimide</i>	<i>12</i>
2.3 Si-basierte Polymere mit hoher thermischer Beständigkeit	15
<i>2.3.1 Allgemeine Beschreibung</i>	<i>15</i>
<i>2.3.2 Polysilane.....</i>	<i>16</i>
<i>2.3.3 Polycarbosilane.....</i>	<i>17</i>
<i>2.3.4 Polysilazane</i>	<i>18</i>
<i>2.3.5 Polysiloxane und Leiterpolysiloxane</i>	<i>22</i>
<i>2.3.6 Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Si-basierten Polymere</i>	<i>29</i>
 3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION: THERMOPLASTISCHES UND HOCHTEMPERATURVERHALTEN VON SI-POLYMEREN	 41
3.1 Polyorganosilazane.....	41
3.2 Si-basierte Polyimide	62
<i>3.2.1 Synthese Si-basierter Polyimide</i>	<i>62</i>

3.2.1.1 Silanpolyimide	69
3.2.1.2 Siloxanpolyimide	73
3.2.1.3 Leiterpolyimide	75
3.2.2 Strukturelle Eigenschaften der erhaltenen Si-basierten Polyimide ..	85
3.2.3 Thermische Eigenschaften der erhaltenen Si-basierten Polyimide ..	95
3.2.3.1 Thermische Beständigkeit und Schmelztemperatur	95
3.2.3.2 Vergleich der thermischen Beständigkeit ausgewählter Si-Polyimide mit der des kommerziellen, rein organischen Polyimids Kapton®	101
3.2.3.3 Thermooxidative Beständigkeit und Kristallisationsverhalten ausgewählter Si-Polyimide	106
 4. FAZIT UND AUSBLICK	 115
 5. ZUSAMMENFASSUNG	 121
 6. EXPERIMENTELLER TEIL	 129
6.1 Chemikalien	129
6.2 Untersuchung der rheologischen Eigenschaften kommerzieller Polysilazane	130
6.2.1 Verwendete Polysilazane	130
6.2.2 Untersuchung der Vernetzungsreaktion mittels Rheologie	130
6.3 Synthese der Si-basierten Polyimide	133
6.4 Charakterisierung der Zwischenprodukte und Materialien	141
6.4.1 Spektroskopische Methoden	141
6.4.1.1 NMR-Spektroskopie	141
6.4.1.2 IR-Spektroskopie	142
6.4.1.3 Massenspektrometrie	142
6.4.2 Thermische Analyse	142
6.4.2.1 Simultane thermische Analyse	142
6.4.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	143
6.4.3 Röntgenbeugungsuntersuchung	144
6.4.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	145

6.4.3.2 SAXS- und WAXS-Untersuchungen	145
6.4.4 Elementaranalyse	145
7. LITERATURVERZEICHNIS.....	147
8. ANHANG 1: SAMMLUNG SPEKTROSKOPISCHER DATEIEN	161
8.1 Gemeinsame Zwischenprodukte	161
8.2 Silanpolyimide	165
8.3 Siloxanpolyimide	181
8.4 Leiterpolyimide	197
9. ANHANG 2: SAMMLUNG DER RÖNTGENDIFFRAKTOGRAMME	221

1. Einleitung

1.1 Motivation

Um die Effizienz der Kraftfahr- und Flugzeuge zu verbessern, ist die Entwicklung leichter Werkstoffe mit hohen mechanischen Eigenschaften erforderlich. Die Gewichtsabnahme in den Baukomponenten dieser Transportmittel führt zu einer Verbesserung in ihrer Wirtschaftlichkeit, da ihr Kraftstoffverbrauch reduziert wird. Für Anwendungen im Motorraum müssen die eingesetzten Werkstoffe auch eine hohe Zersetzungstemperatur (hohe thermische Beständigkeit) sowie eine hohe chemische Beständigkeit aufweisen. In diesem Sinn werden hier Temperaturen ab 250 °C als Hochtemperaturanwendungen und die Temperatur, ab der ein Massenverlust des Materials von 5 % eintritt, als Zersetzungstemperatur definiert.

In Bezug auf die obengennanten Eigenschaften müssen die Werkstoffe für ihren Einsatz als Hochtemperaturbauteil das Anforderungsprofil in Tabelle 1 erfüllen.

Tabelle 1: Anforderungsprofil eines Materials für einen Einsatz in der Herstellung von Bauteilen für Hochtemperaturanwendungen

	Eigenschaft	Wert
Mechanische Eigenschaften	Bruchdehnung	6 bis 10 %
	Profil	Isotrop
	Elastizitätsmodul	> 1,000 Pa bei RT
Thermische Eigenschaften	Maximale Einsatztemperatur	Etwa 100°C
	Glasüberganstemperatur (T_g)	> 100 °C
	Schmelztemperatur	Etwa 300 °C
	Ausdehnungskoeffizient	$\leq 60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Chemische Eigenschaften	Medienbeständigkeit	Hochbeständig gegen Benzin, Öl, Wasser und Bremsflüssigkeit
	Wasseraufnahme	Keine
	Hydrolysebeständigkeit	Hochbeständig

Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit können als potenzielle Materialien für Hochtemperaturanwendung betrachtet werden, denn sie erfüllen dieses Anforderungsprofil. Außerdem bieten die Hochleistungspolymere viele Vorteile im Vergleich zu Metallen. Metallische Materialien zeigen auch die passenden mechanischen Eigenschaften für ihren Einsatz als Bauteile, weisen jedoch eine höhere Dichte als die Polymere auf. Damit sind die metallischen Bauteile schwerer als die aus Polymeren. Darüber hinaus ist die Formgebung (als Duromer oder Thermoplast) von Polymeren wirtschaftlicher als die der Metalle, da nicht so hohe Temperaturen erforderlich sind.

Aufgrund der vielversprechenden Eigenschaften und der Wirtschaftlichkeit von Hochleistungspolymeren mit hoher thermischer Beständigkeit versucht man im Fahrzeug- und Flugzeugaufbau Metalle durch Polymere zu ersetzen. Auf diese Weise kann die Effizienz bzw. der Energieverbrauch im Transportwesen entscheidend verbessert werden. Somit tragen hochtemperaturbeständige Polymere zu einer sogenannten „grünen“ Technologie bei.

Zurzeit werden verschiedene Kohlenstoff-basierte Polymere mit hoher thermischer Beständigkeit, wie die aromatischen Polyimide, im Bau von Kraftfahr- und Flugzeugkomponenten (Innenbereich von Flugzeugen [1,2] sowie Dichtungen und Isolatoren im Hochtemperaturbereich [3,4]) eingesetzt. Allerdings haben diese Werkstoffe den Nachteil, nicht als Thermoplaste verarbeitet werden zu können, sondern nur als Duromere, da ihre Schmelztemperatur oberhalb ihrer Zersetzungstemperatur liegt. Eine thermoplastische Verarbeitung würde die Wirtschaftlichkeit der Herstellung entsprechender Bauteile noch verbessern, da sie schneller ist und das Recycling der Polymere ermöglicht. Deswegen wird versucht, neue Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit sowie mit thermoplastischen Eigenschaften zu entwickeln.

Der Eintritt eines Schmelzvorgangs hängt von den Eigenschaften und der Struktur der Polymerketten ab. Je einfacher die Einheiten der Polymerketten sich bewegen können, desto niedriger wird der Schmelzpunkt des Materials [5]. Aus diesem Grund werden flexible und bewegliche Bausteine, wie Alkylgruppen, in die Struktur der Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit einge-

bracht [6]. Leider haben diese Gruppen einen nachteiligen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur des Endmaterials, weil sie eine niedrige thermische Beständigkeit besitzen [7,8].

Andererseits ist es ab einem bestimmten Molekulargewicht nicht möglich, die Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit, wie die aromatischen Polyimide, aus der Schmelze zu verarbeiten. Je länger die Polymerketten (höheres Molekulargewicht) sind, desto mehr Energie (höhere Temperatur) wird benötigt, um sie zu bewegen. Wenn die Ketten von vielen Polymeren mit hoher thermischer Beständigkeit kurz (niedriges Molekulargewicht) sind, können sie sich unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur bewegen, obwohl sie steif sind, da nicht viel Energie erforderlich ist. Damit tritt ein Schmelzvorgang ein. Aus diesem Grund wird das Molekulargewicht durch den Einsatz monofunktioneller Endgruppen gesteuert [9]. Trotz dieser einfachen Methode hat die Benutzung von Endgruppen einen nachteiligen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Polymere. Die monofunktionellen Endgruppen können zu einer breiteren Molekulargewichtsverteilung und zur Anwesenheit von Oligomeren im Material führen, was eine negative Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Materials haben und somit die Anwendung der Polymere als Werkstoffe einschränken kann.

Um die Problematik der thermoplastischen Verarbeitung von Polymeren mit hoher thermischer Beständigkeit zu überwinden, müssen neue Materialien entwickelt werden. Si-basierte Polymere sind Materialien mit hohem Potenzial, diese Aufgabe zu erfüllen. Diese Werkstoffe werden zurzeit als Präkursoren für die Herstellung von keramischen Materialien mittels eines Pyrolyseverfahrens eingesetzt [10] und zeigen eine hohe thermische Beständigkeit [11]. Der Einsatz von vielen Si-basierten Polymeren (z. B. Polysilazane) als Werkstoffe ist derzeit noch nicht gründlich untersucht worden.

Andererseits erhalten einige der Si-basierten Polymere Silicium-Sauerstoff-Struktureinheiten (Siloxaneinheit). Die Si-O-Bindung ist thermisch stabil und beweglich [12]. Damit kann ein Schmelzvorgang des Materials ermöglicht werden, ohne die hohe thermische Beständigkeit zu beeinträchtigen.

Wegen des Einsatzes der Si-basierten Polymere in der Herstellung von keramischen Bauteilen, in der ein Schmelzvorgang unerwünscht ist, werden diese Polymere normalerweise in Duromere umgewandelt. Der Schmelzvorgang wird mittels Vernetzung mit reaktiven Gruppen (normalerweise mit Vinylgruppen [13,14]), die in die molekulare Struktur des Polymers eingebunden sind, verhindert.

Die Eigenschaften der Si-basierten Polymere als Thermoplaste sind noch nicht gründlich untersucht worden. Aus diesem Grund liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Entwicklung neuartiger thermoplastischer Si-basierter Polymere zur Herstellung von Bauteilen für Hochtemperaturanwendungen.

Die vorliegende Arbeit richtet sich daher auf die Weiterentwicklung hochtemperaturstabiler Polymere für die Anwendung im Automobil- und Flugzeugaufbau. Die thermoplastische Verarbeitung dieser Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit wird die Wirtschaftlichkeit der Herstellungsverfahren verbessern, da mittels Extrusion und Spritzguss mehr Teile in kürzerer Zeit hergestellt werden können. Darüber hinaus wird die thermoplastische Verarbeitung dieser Hochleistungspolymere zu einem umweltfreundlicheren Herstellungsverfahren führen, da die Materialien recycelt werden können.

1.2 Ziel

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines thermoplastischen Si-haltigen Polymers mit hoher thermischer Beständigkeit (d. h. Zersetzungstemperatur erst ab 400 °C) zum Einsatz als Werkstoff in Kraftfahrzeugteilen (Motorraum). Die Formgebung dieser Teile soll mittels Extrusion oder Spritzguss erfolgen und muss wirtschaftlich sein. Außerdem muss dieses Material das Anforderungsprofil gemäß Tabelle 1 erfüllen.

1.3 Aufgabenstellung und Lösungsansätze

Abb. 1 stellt das typische Verarbeitungsverfahren eines Si-basierten Polymers zur Herstellung keramischer Teile vor. Als Ausgangsmaterial wird ein Si-haltiges Monomer eingesetzt. Dann wird eine Polymerisationsreaktion durchgeführt. Je nach dem gezielten keramischen System werden diese Polymere teilweise oder ganz vernetzt. Eine anschließende thermische Behandlung (Pyrolyse unter inerter oder reaktiver Atmosphäre) der vernetzten Materialien liefert das keramische Material.

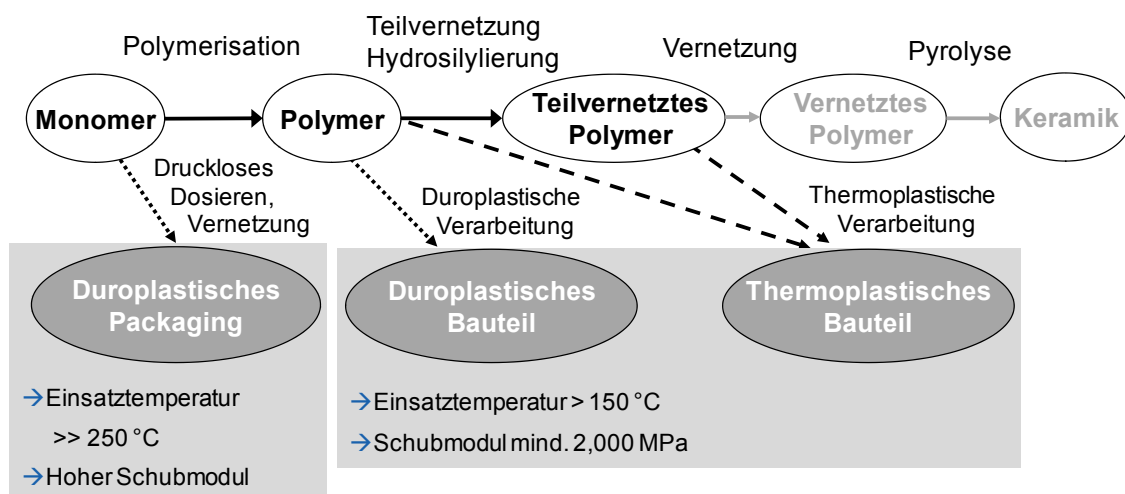


Abb. 1: Typisches Verarbeitungsverfahren eines Si-basierten Polymers für die Herstellung von keramischen Materialien.

Im Rahmen dieser Arbeit wird dieses Verarbeitungsverfahren modifiziert, um das entsprechende thermoplastische Si-basierte Polymer zu erhalten. Zwei Lösungsansätze werden untersucht: a) die Herstellung eines schmelzbaren teilvernetzten Materials (Polymerisation und Teilvernetzung vor der thermoplastischen Verarbeitung) und b) die Synthese eines neuartigen Polymers mit thermoplastischen Eigenschaften (direkte thermoplastische Verarbeitung nach der Polymerisation). Beide Lösungsansätze sind in Abb. 1 mit gestrichelten Linien gekennzeichnet.

Da bei teilvernetzten Polymeren das dreidimensionale Polymernetzwerk nicht voll entwickelt ist, können sich die Polymerketten in diesen Feststoffen noch frei bewegen. Dann kann ein Schmelzvorgang noch stattfinden, und sie können als Werkstoffe mit potenziellen thermoplastischen Eigenschaften betrachtet wer-

den. Zur Entwicklung eines teilvernetzten schmelzbaren Si-basierten Materials wird die Vernetzung von zwei kommerziellen flüssigen Polysilazanen (*Ceraset HTT1800®* und *Ceraset PURS®*) mittels Rheometrie sowie thermoanalytischer und spektroskopischer Methoden untersucht. Um die Wirtschaftlichkeit des Verarbeitungsverfahrens zu sichern, soll die Aushärtung dieser Materialien unter normaler Luftatmosphäre durchgeführt werden. Außerdem soll die Vernetzungsreaktion langsam ablaufen, sonst wird sie nicht einfach zu steuern sein, und ganzvernetzte unschmelzbare Feststoffe könnten erhalten werden. In diesem Zusammenhang wird versucht, durch Auswahl der geeigneten Vernetzungsbedingungen einen schmelzbaren teilvernetzten Feststoff zu erhalten. Damit kann dieser Feststoff wieder erschmolzen und mittels Extrusion oder Spritzguss weiter verarbeitet werden. Aus diesem Grund soll dieser Feststoff nach der Teilvernetzung bei Raumtemperatur (RT) nicht weiter reagieren und seine rheologischen Eigenschaften (Viskosität, Speicher- und Verlustmodul) im Schmelzzustand eine thermoplastische Verarbeitung erlauben. Die Viskosität der Schmelze darf auch nicht kurzfristig wieder steigen. Am Ende des Formgebungsverfahrens soll das Material eine Zersetzungstemperatur oberhalb 400 °C aufweisen.

Den Schwerpunkt der Synthese eines neuartigen schmelzbaren Polymers stellt eine Synthesemethode zur Herstellung thermoplastischer Polyimid-basierter Si-haltiger Kunststoffe mit hoher thermischer Beständigkeit dar, die direkt nach ihrer Synthese mittels Extrusion oder Spritzguss verarbeitet werden können. Die neuartigen Si-basierten Polyimide entsprechen nicht nur linearkettigen Polymeren, sondern auch Leiterstrukturen. Drei verschiedene Bausteine werden synthetisiert: ein Silandiamin, ein Siloxandiamin und ein Siloxantetradiamin. In diesem Zusammenhang wird durch Auswahl der Ausgangsmaterialien sowie durch Einstellen geeigneter Synthesebedingungen ein Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der Thermoplaste ermöglicht. Die thermoplastischen Polyimid-basierten Kunststoffe sollen eine Schmelztemperatur im Bereich von 300 °C–400 °C sowie eine Zersetzungstemperatur oberhalb 400 °C aufweisen. Weiterhin sollen diese Materialien beständig gegenüber Lösungsmitteln sein.

Nach Erhalt der Ergebnisse der Lösungsansätze wird dasjenige Material ausgewählt, das am besten das Anforderungsprofil in Tabelle 1 erfüllt.

2. Literaturübersicht

Polymere werden häufig als nicht für Hochtemperaturanwendungen geeignete Materialien betrachtet. Trotzdem sind einige Hochleistungspolymere nicht nur verwendbar in Hochtemperaturumgebungen, sondern auch angemessenere Alternativen als die traditionellen Werkstoffe. Diese Hochleistungspolymere sind leichte Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften und hoher thermischer Beständigkeit. Aus diesem Grund können sie als potenzielle Kandidaten für die Herstellung von Bauteilen für Hochtemperaturanwendungen betrachtet werden.

Dieses Kapitel liefert einen Überblick über die Entwicklung und den Stand der Technik von Hochleistungspolymeren mit hoher thermischer Beständigkeit. Hier sollen Kohlenstoff- und Silicium-basierte Kunststoffe betrachtet werden. Mit Bezug auf Kohlenstoff-basierte Materialien werden die Eigenschaften von Polyimiden behandelt. Andererseits werden Polysilazane und Leiterstrukturen aus Polysiloxanen untersucht.

2.1 Polymere für Hochtemperaturanwendungen

Üblicherweise werden Polymere wie z. B. Polyethylen (PE), Polystyrol (PS) Polymethylmethacrylat (PMMA) als Werkstoff in einem Temperaturbereich von 20 °C – 130 °C angewendet [15]. Die thermischen Eigenschaften (Zersetzungs-, Glas- und Schmelztemperatur) dieser Polymere schränken ihren Einsatz auf diesen Bereich ein. Diese Materialien werden als Massenkunststoffe (Engl. *commodity plastics*) bezeichnet.

Neben den Massenkunststoffen wurden auch Polymere für Spezialanwendungen in den letzten Jahren entwickelt. Diese Werkstoffe, als Hochleistungspolymere bezeichnet, haben hohe thermische und mechanische Eigenschaften, die eine Anwendung auch im Hochtemperaturbereich ermöglichen. Abb. 2 stellt die üblichen Einsatztemperaturen von verschiedenen Polymeren dar. Der Bereich von 200 °C–300 °C entspricht den Einsatztemperaturen von Hochleistungspolymeren mit hoher thermischer Beständigkeit [15].

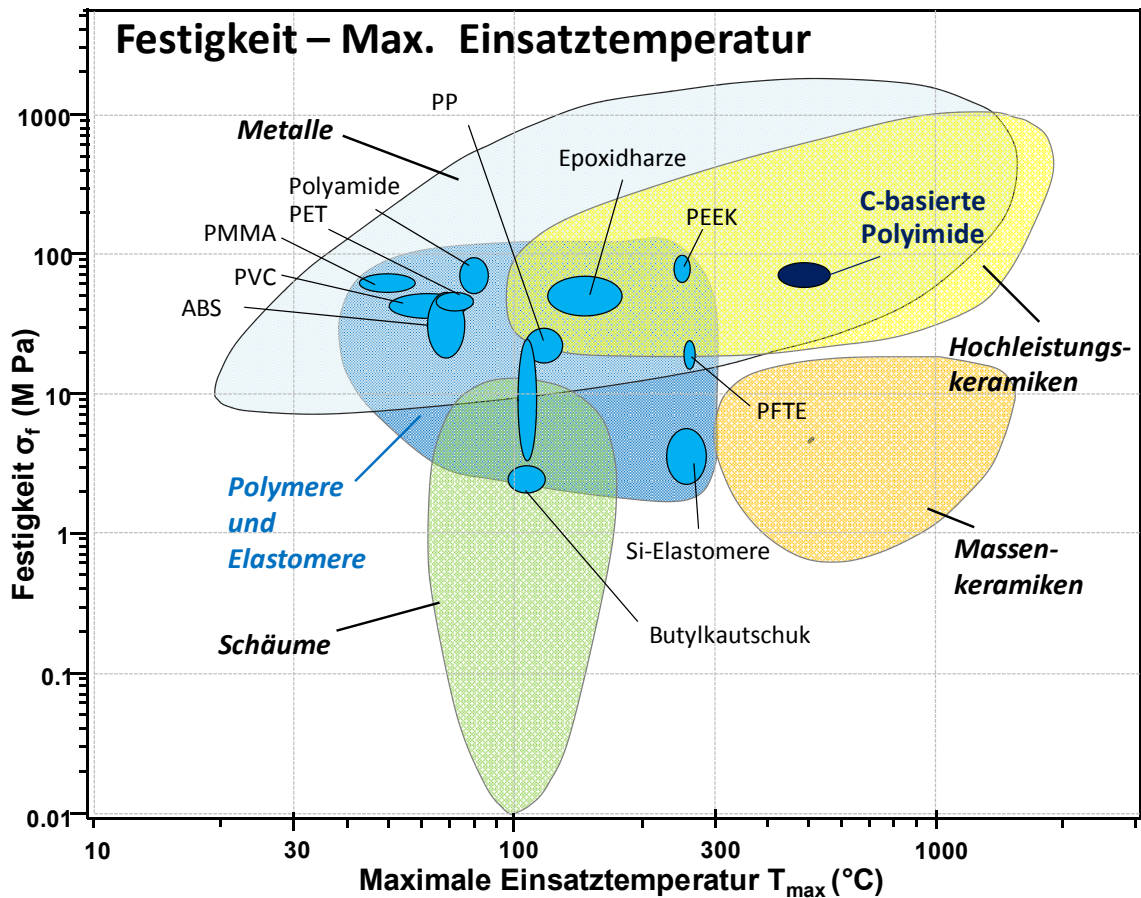


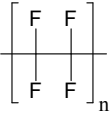
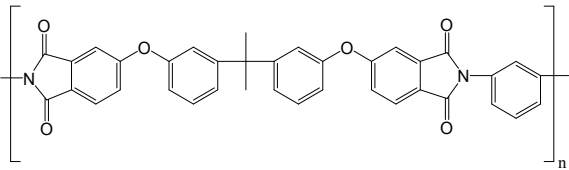
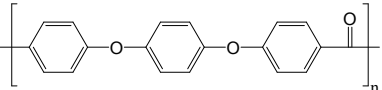
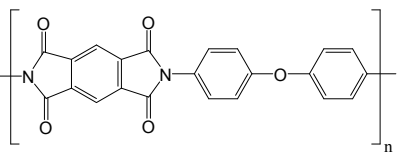
Abb. 2: Maximale Einsatztemperatur von verschiedenen Werkstoffen [15]

Üblicherweise wird die Zersetzungstemperatur als die Temperatur definiert, bei der ein Gewichtsverlust von 5 % im Material auftritt [16]. Die Hochleistungspolymere für Hochtemperaturanwendungen zeigen eine Zersetzungstemperatur im Bereich von 400 °C–600 °C [17]. Tabelle 2 stellt Beispiele für diese Polymere mit hoher thermischer Beständigkeit dar.

Zurzeit gibt es Kohlenstoff- und Silicium-basierte Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit. Einige davon sind kommerziell erhältlich, wie *Kapton®* von *Dupont* [19] und *Ultem®* von *Sabic* [18]. Diese Polymere haben viele Anwendungen und ersetzen traditionelle Materialien wie Metalle in Baukomponenten, um das Gewicht der Strukturen zu reduzieren. Bei ihrem Einsatz im Aufbau von Transportmitteln entspricht das einer Verbesserung in der Wirtschaftlichkeit. Beispiele für Komponenten aus diesen Hochleistungspolymeren sind:

- a. Innenbereich von Flugzeugen [20,21]
- b. Elektrische Komponente von Flugzeugen [19,22]
- c. Autoteile [18]
- d. Isolatoren in Hochtemperaturbereichen [19, 23, 24]

Tabelle 2: Hochleistungspolymere für Hochtemperaturanwendungen

Polymer	Struktur	Zersetzungstemperatur [°C]
Polytetrafluoroethylen (PTFE)		592 [17]
Polyetherimid (PEI) (<i>Utem</i>)		546 [18]
Polyetheretherketon (PEEK)		594 [17]
Poly(4,4'-oxydiphenylene)pyromellitimid (<i>Kapton®</i>)		580 [19]

2.2 Kohlenstoff-basierte Polyimide

Im Bereich von Polymeren mit hoher thermischer Beständigkeit werden Polyimide oft eingesetzt. Diese Hochleistungspolymere zeigen eine hohe thermische und chemische Beständigkeit [6, 7, 19, 20, 25]. Im Folgenden werden diese Materialien beschrieben, und ein Überblick auf den Stand der Technik ihrer Verarbeitungsmethoden wird geliefert.

2.2.1 Allgemeine Beschreibung

Polyimide sind heterocyclische Polymere, die im Durchschnitt eine Zersetzungstemperatur im Bereich von 500 °C–600 °C zeigen [7, 25, 26]. Außerdem zeigen diese Polymere einen Elastizitätsmodul im Bereich von 1.62 GPa bis 2 GPa bei 200 °C [19] und sind oxidationsbeständig [6, 25, 27]. Damit können diese Materialien als potenzielle Kandidaten für Werkstoffe bei Hochtemperaturanwendungen betrachtet werden. Die chemische Struktur der Imidgruppe ist in Abb. 3 dargestellt. Bei aromatischen Polyimiden entsprechen R_1 und R_2 einer aromatischen Struktur. Rein aromatische Polyimide sind schwer zu schmelzen und chemisch sehr beständig, auch gegenüber vielen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) [22, 26, 28].

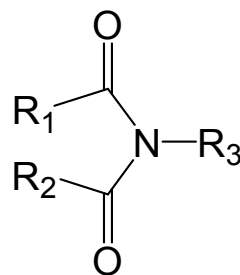
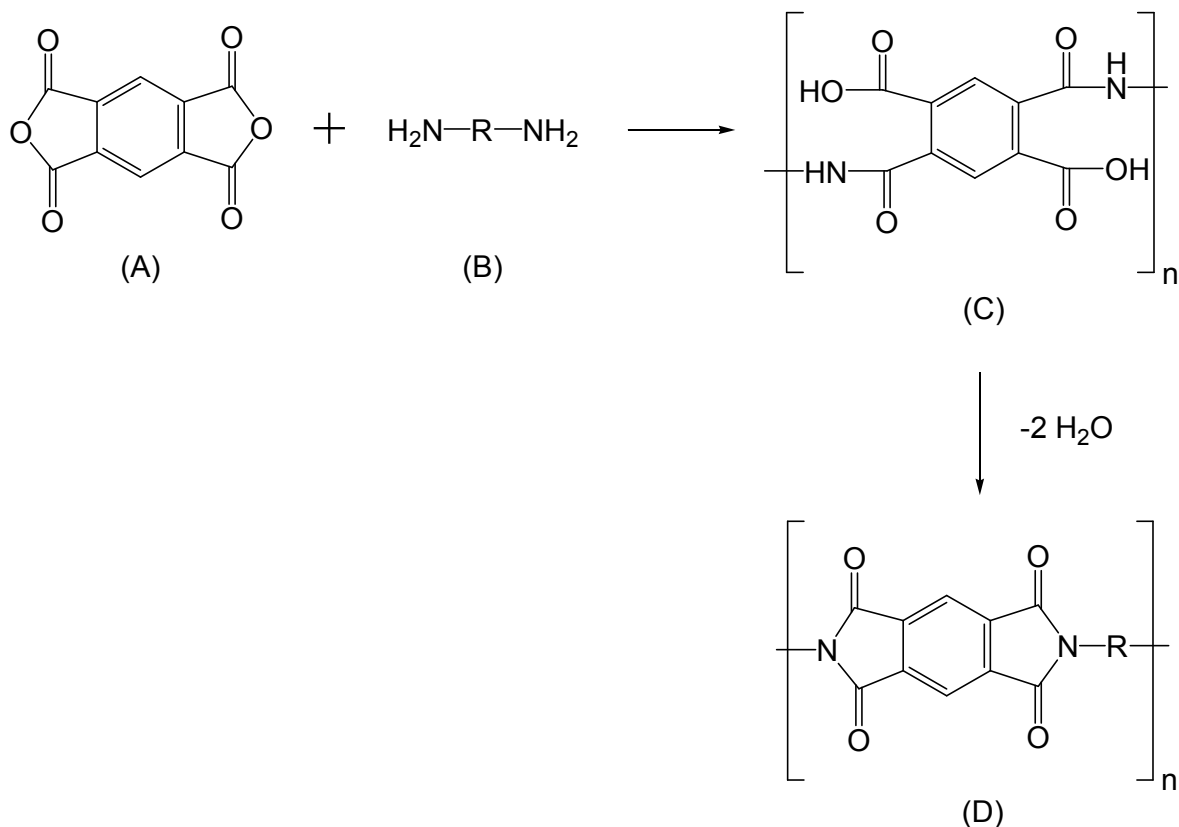


Abb. 3: Allgemeine Struktur der Imide

Aromatische Polyimide werden üblicherweise mittels der Reaktion von einem Diamin und einem aromatischen Dianhydrid synthetisiert, damit eine Polyamidsäure entsteht [6, 29]. Dieser Präkursor wird anschließend thermisch oder chemisch behandelt, um das Endpolyimid zu erhalten [26, 29, 30, 31]. Schema 1 stellt dieses Herstellungsverfahren dar.

Das aromatische Anhydrid (A) wird mit dem Diamin (B) in einem wasserfreien polaren aprotischen Lösemittel, wie DMAc oder NMP, zur Polyamidcarbonsäure (C) umgesetzt [23, 32, 33]. Die erhaltene Lösung lässt sich gießen oder als Lack auftragen, damit Beschichtungen oder Folien aus Polyimiden hergestellt werden können [33, 34, 35, 36, 37]. Am Ende der Synthese erfolgt die Umsetzung zum fertigen Polyimid (C) unter Wasserabspaltung mittels einer thermi-

schen Behandlung im Bereich von 120 °C–250 °C [25, 33] oder in Anwesenheit einer Lewis-Base wie Pyridin [38].



Schema 1: Synthese von aromatischen Polyimiden: A) aromatisches Dianhydrid, B) Diamin, C) Polyamidsäure, D) Polyimid

Die Eigenschaften der Polyimide werden von ihrer chemischen Struktur bestimmt. Folglich spielen die chemischen und strukturellen Eigenschaften, wie Isomerenkonfiguration und funktionelle Gruppen der Monomere, eine große Rolle die Eigenschaften des Endmaterials [7, 39, 40]. Aus diesem Grund wurden verschiedene Kohlenstoff- und Silicium-basierte Diamine [4, 41, 42, 43] und Dianhydride entwickelt, um das Eigenschaftsspektrum (mechanisch und thermisch) der Polyimide zu erweitern [44, 45, 46].

Eine der Herausforderungen, die es in der Entwicklung von Polyimiden noch zu überwinden gilt, ist die Synthese von aromatischen isomerenreinen Si-basierten Diaminen. Typische Nitrierungsreaktionen sind stereochemisch nicht selektiv [47]. Somit entsteht eine Mischung von Isomeren am Ende der Reaktion. Beim Einsatz dieser Diamine wird die Steuerung und Optimierung der Eigenschaf-

ten des Polyimids kompliziert. Aus diesem Grund müssen neue Synthesemethoden entwickelt werden, um isomerenreine Si-basierte Diamine zu erhalten.

2.2.2 Stand der Technik der Verarbeitungsmethoden für Polyimide

Bekannt sind aromatische Polyimide mit hoher thermischer Beständigkeit und hohem Schmelzpunkt. Leider liegt der Schmelzpunkt dieser Polyimide oberhalb deren Zersetzungstemperatur. Deswegen müssen sie als Duomere oder aus der Lösung verarbeitet werden. Die Verarbeitung aus der Lösung muss vor der Zyklisierung der Imingruppe durchgeführt werden, sonst fällt das aromatische Polyimid als Pulver aus und die Herstellung von Teilen ist nicht mehr möglich. Diese Methode liefert nur Beschichtungen, Folien oder Fasern (1- oder 2-dimensionale Teile). Deswegen ist die Verarbeitung der Polyimide aus der Lösung weder einfach noch wirtschaftlich. Trotzdem finden Polyamidsäurelösungen aus DMF, DMAc oder NMP oft Anwendung als Beschichtungsmittel [26, 35, 36, 37].

Andererseits lassen sich einige aromatische Polyimide als Pulver durch Sintertechniken wie Warmformpressen, Direktformung oder isostatisches Pressen verarbeiten, damit dreidimensionale Teile hergestellt werden können [48, 49, 50, 51]. Leider haben diese Entformungsverfahren einen großen Nachteil: Mittels Sintertechniken ist es nicht möglich, Teile mit komplexer Geometrie zu erhalten. Außerdem benötigen diese Methoden eine längere Zeit und hohe Energiemengen.

Zuletzt ist es gelungen, aromatische Polyimide mit thermoplastischen Eigenschaften, wie die Polyetherimide, zu erhalten [3, 52, 53, 54]. Damit können die Standardformgebungsprozesse (Extrusion und Spritzguss) in der Kunststoffindustrie eingesetzt werden, um dreidimensionale Teile mit komplexer Geometrie in kurzer Zeit zu erhalten.

Die größte Herausforderung, die es bei der Entwicklung von thermoplastischen Polyimiden zu überwinden gilt, ist die Abnahme ihrer Schmelzpunkte. Die thermoplastische Verarbeitbarkeit der aromatischen Polyimide hängt stark von zwei Parametern ab: der Struktur der Polymerketten und dem Molekulargewicht [3, 6, 55, 56, 57]. Aus diesem Grund wurden die folgenden Methoden entwickelt, um den Schmelzpunkt abzusenken:

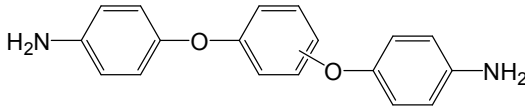
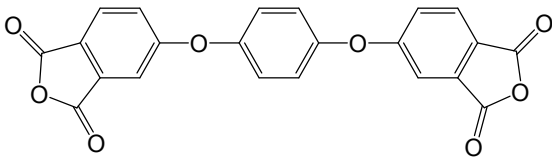
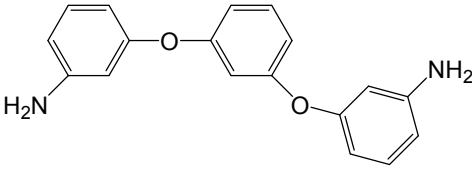
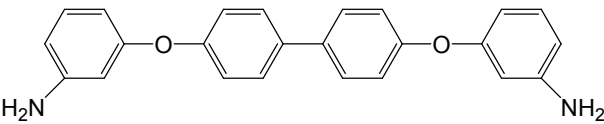
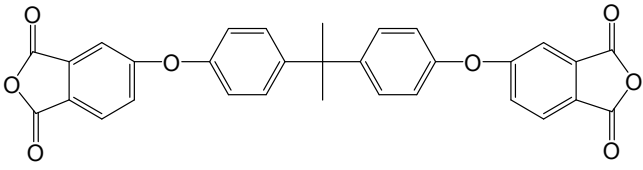
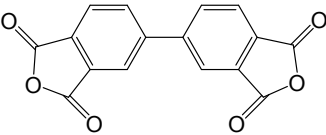
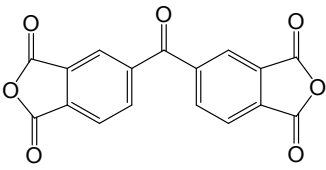
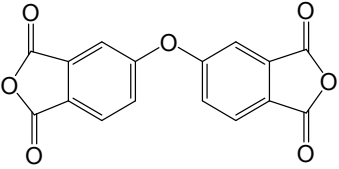
- Herstellung von Copolymeren [4, 40, 41, 43, 54, 57, 58]
- Verringerung der Molekülsymmetrie (m- statt p-Verknüpfungen zwischen Aromaten) [7, 27, 54, 56, 59]
- Verringerung des Molekulargewichts durch endgruppenbildende Regler wie Monoamine [3, 9, 20, 43, 58, 60]
- Aufbringen von flexiblen und beweglichen Bausteinen wie Alkylgruppen in der Hauptkette [24, 25, 27, 28, 36, 41, 48, 59, 61]

Mit Rücksicht auf diese Strategien wurden verschiedene Diamine und Dianhydride entwickelt. In Tabelle 3 werden einige dieser Verbindungen dargestellt.

Leider hat der Einsatz einiger dieser Methoden große Nachteile. Die Copolymer-basierten Polyimide ermöglichen eine thermoplastische Verarbeitung, jedoch ist eine strikte Einhaltung der Stöchiometrie der Edukte für ein geeignetes Eigenschaftsprofil der Polymere unentbehrlich. Deswegen müssen die Reaktionsbedingungen streng kontrolliert werden, um die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Materials reproduzierbar zu erhalten. Das beschränkt die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Außerdem kann der chemische Unterschied zwischen beiden Comonomeren zu Phasentrennung führen, womit die Eigenschaften des Endpolyimids negativ beeinflusst werden [5, 43, 58].

Ab einem bestimmten Molekulargewicht ist es nicht möglich, die aromatischen Polyimide aus der Schmelze zu verarbeiten. Aus diesem Grund wird das Molekulargewicht durch den Einsatz monofunktionaler Endgruppen gesteuert. Trotz dieser einfachen Methode hat die Benutzung von Endgruppen einen nachteiligen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Polymere. Die monofunktionellen Endgruppen können zu einer breiteren Molekulargewichtsverteilung und zur Anwesenheit von Oligomeren im Material führen, was eine negative Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Materials hat und somit die Anwendung der Polyimide als Werkstoffe einschränken kann.

Tabelle 3: Diamine und Dianhydride zur Herstellung aromatischer thermoplastischer Polyimide

Name	Struktur	Literatur
1,3-Bis(4-Aminophenoxy)benzol 1,4-Bis(4-Aminophenoxy)benzol		[25, 37, 39, 44, 45]
1,4-Bis(3,4-dicarboxyphenoxy)benzene-dianhydrid		[25, 58, 62]
1,3-Bis(3-Aminophenoxy)benzol		[25, 39, 57, 63, 64]
4,4'-(1,1'-Biphenyl-4,4'-diyldioxy)-dianiline		[25, 39]
4,4'-(4,4'-Isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride)		[25, 27, 46, 64, 65, 66, 67, 68]
3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid		[1, 3, 4, 23, 25, 43, 46, 64, 68, 69, 70, 71]
3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid		[3, 22, 27, 41, 42, 45, 46, 52, 61, 72, 73]
4,4'-Oxydiphthal-säureanhydrid		[3, 26, 32, 45, 23, 61, 64, 66, 68, 70, 71, 74, 75, 76]

Je einfacher die Einheiten der Polymerketten sich bewegen können, desto niedriger wird der Schmelzpunkt des Materials [5, 48, 56]. Aus diesem Grund werden flexible und bewegliche Bausteine, wie Alkylgruppen, in die Polyimidstruktur aufgebracht. Leider haben diese Gruppen einen nachteiligen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur des Endmaterials, da sie eine niedrigere thermische Beständigkeit als die der Imidgruppe besitzen [24, 25, 28, 36].

Mit Rücksicht auf die Nachteile der Methoden zur Absenkung des Schmelzpunkts müssen neuartige Bausteine entwickelt werden, um die Polyimide als Homopolymere wirtschaftlich zu verarbeiten, ohne die Eigenschaften des Materials negativ zu beeinflussen. Silicium-Sauerstoff-Bindungen (Bindungslänge (L_B) = 1.64 Å, Bindungswinkel(W_B) = 143°) sind beweglicher als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einheiten (L_B = 1.53 Å, W_B = 110°), weil sie länger sind und einen größeren Bindungswinkel aufweisen [12]. Somit werden intramolekulare sterische Hinderungen bei der Siloxaneinheiten verhindert. Außerdem ist die Si-O-Bindung (Bindungsenergie (E_B) = 444 kJ/mol) thermisch stabiler als die Kohlenstoff-Kohlenstoff- (E_B = 345 kJ/mol) und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Einheiten (E_B = 358 kJ/mol) [12]. Deswegen haben Siloxan-basierte Diamine großes Potenzial für die Synthese thermoplastischer Polyimide.

2.3 Si-basierte Polymere mit hoher thermischer Beständigkeit

Silicium kann wie Kohlenstoff Makromoleküle (Polymere) als lineare Ketten und als dreidimensionale Netzwerke aufbauen. Im Folgenden wird eine allgemeine Einführung in die Si-basierten Polymere gegeben. Dann werden die Eigenschaften der verschiedenen Si-basierten Polymere beschrieben. Da Polysilazane und Leiterpolysiloxane Potenzial als Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen haben, werden diese Materialien im Detail beschrieben.

2.3.1 Allgemeine Beschreibung

Silicium kann langkettige sowie dreidimensionale Makromoleküle aufbauen [12, 77, 78]. Viele von diesen Polymeren zeigen eine sehr hohe thermische

Beständigkeit [11, 79]. Tabelle 4 stellt eine Zusammenfassung der verschiedenen Hauptgruppen der Si-basierten Polymere vor.

Tabelle 4: Hauptgruppe der Si-basierten Polymere (R_1 = Wasserstoff, Allyl, Vinyl, Alkyl oder Aryl; R_2 = Allyl, Alkyl, oder Aryl)

Gruppe	Elemente in der Hauptkette	Allgemeine Struktur
Polysilane	Si	$\left[\begin{array}{cc} R_1 & R_1 \\ & \\ -Si & -Si- \\ & \\ R_1 & R_1 \end{array} \right]_n$
Polycarbosilane	Si, C	$\left[\begin{array}{cc} R_1 & R_1 \\ & \\ -Si & -R_2-Si- \\ & \\ R_1 & R_1 \end{array} \right]_n$
Polysilazane	Si, N	$\left[\begin{array}{cc} R_1 & R_1 \\ & \\ -Si & -N-Si- \\ & \\ R_1 & R_1 \end{array} \right]_n$
Polysiloxane	Si, O	$\left[\begin{array}{cc} R_1 & R_1 \\ & \\ -Si & -O-Si- \\ & \\ R_1 & R_1 \end{array} \right]_n$

2.3.2 Polysilane

Die Grundkette der Polysilane besteht aus Siliciumatomen, was einige ungewöhnliche Eigenschaften bedingt: spezielles elektronisches und fotochemisches Verhalten aufgrund der Delokalisierung von sigma-Elektronen entlang der Polymerhauptkette. Durch Delokalisierung der σ -Elektronen in der Polymerkette findet man häufig deutliche Lichtabsorption im UV-Spektrum. Außerdem wurde Leitfähigkeit, Fotoleitfähigkeit und Fotoempfindlichkeit für bestimmte Polysilane festgestellt [12, 80, 81].

Andererseits ist die Si-Si-Bindung thermisch stabil ($E_B = 302 \text{ kJ/mol}$), aber sie reagiert schnell mit Wasser und Sauerstoff [12]. Je kleiner die Polymerkette ist, desto reaktiver ist das Material [12, 82]. Deswegen müssen die Polysilane unter Inertatmosphäre verarbeitet werden, und ihre Anwendung als Werkstoff ist nicht möglich.

Die Eigenschaften dieser Polymere hängen in großem Maße von den organischen Seitengruppen ab. Die Variation der Eigenschaften reicht von kristallin

und unlöslich über teilweise kristalline und flexible Feststoffe bis zu glasigen, amorphen Materialien. Der Kristallisationsgrad hängt von der Symmetrie und der Länge der Seitengruppen ab. Für Copolymere ist der Kristallisationsgrad geringer als für Homopolymere mit gleicher Seitengruppe.

Polysilane werden in den folgenden Anwendungen eingesetzt:

- Als Vorstufen zur Herstellung von Siliciumcarbid mittels eines Pyrolyseverfahrens [82]
- Als Photoresists in der Mikrolithographie [80, 83]: Mit Hilfe lichtempfindlicher Schichten werden Strukturen und Schaltungen für die Herstellung von Mikrochips und anderen Bauelementen erzeugt. Bei Negativlacken polymerisiert das Material durch Bestrahlung mit UV-Licht und einen nachfolgenden Ausheizschritt zur Stabilisierung, damit die belichteten Bereiche nach der Entwicklung stehen bleiben. Bei Positivlacken wird der bereits verfestigte Lack durch Belichtung wieder löslich für entsprechende Entwicklerlösungen. Somit bleiben nach der Entwicklung nur die Bereiche übrig, welche durch eine Maske vor der Bestrahlung geschützt sind und nicht belichtet werden.
- Als Fotoinitiatoren [84, 85]: Durch Fotolyse von Polysilanen werden Silylradikale erzeugt. Diese Radikale addieren sich sehr schnell an Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, damit eine radikalische Polymerisation stattfinden kann.

2.3.3 Polycarbosilane

Unter Polycarbosilanen versteht man Polymere, deren Hauptketten aus Silicium- und Kohlenstoffatomen bestehen (siehe Tabelle 4). Obwohl die Silicium-Kohlenstoff-Bindungen thermisch stabil sind ($E_B = 306 \text{ kJ/mol}$) [12], werden viele Polycarbosilane an der Luft durch Reaktion mit Sauerstoff und Wasserdampf verändert. Sie sind daher oft nur begrenzt haltbar, tiefgekühlt zu lagern und unter

Schutzgas zu verarbeiten. Aus diesem Grund ist der Einsatz vieler Polycarbosilane als Werkstoff nicht möglich.

Polycarbosilane sind Ausgangsmaterial für die Herstellung keramischer Fasern aus Siliciumcarbid [86, 87, 88]. Darüber hinaus haben sie bei der Herstellung von keramischen Faserverbundwerkstoffen als Vormaterial für die keramische SiC-Matrix [89, 90] eine größere Bedeutung erlangt. Die SiC-Matrix entsteht durch Pyrolyse der durch Vernetzung gehärteten Polycarbosilane. Sie ist, anders als bei technischer SiC-Keramik, zunächst amorph. In der Regel liegt auch nichtstöchiometrisches SiC vor. Erst bei lang anhaltender Temperatur über etwa 1,300 °C beginnt ein Kristallbildungsprozess [13].

2.3.4 Polysilazane

Polysilazane sind Polymere, in denen Silicium- und Stickstoffatome in alternierender Anordnung die chemische Hauptkette bilden. Häufig ist dabei jedes Siliciumatom an zwei Stickstoffatome gebunden und jedes Stickstoffatom an zwei Siliciumatome, sodass sich bevorzugt molekulare Ketten der Formel $[R_1R_2Si-NR_3]_n$ bilden. R_1 - R_3 können dabei Wasserstoffatome oder organische Seitengruppen sein. Durch Aneinanderreihung dieser Grundeinheiten bilden sich unterschiedlich große Ketten, Ringe und dreidimensional vernetzte Makromoleküle. Die Si-N-Bindung ist sehr thermisch stabil mit einer E_B von 335 kJ/mol [91]. Deswegen zeigen diese Materialien eine hohe thermische Beständigkeit, sodass sie als potenzielle Kandidaten für Hochtemperaturanwendungen betrachtet werden können [11, 92, 93, 94, 95]. Andererseits ist die Si-N-Bindung hydrolyseempfindlich, aber die Hydrolysegeschwindigkeit hängt von den Seitengruppen des Polymers ab. Je größer die Seitengruppen sind, desto langsamer wird die Hydrolyse stattfinden [10]. Polysilazane werden normalerweise als Präkursoren für die Herstellung von Si_3N_4 bzw. SiC_xN_y und ihren Verbundwerkstoffen eingesetzt [13, 96, 97, 98, 99].

Als Ausgangsmaterialien für die Synthese von Polysilazanen werden Stickstoff-haltige Verbindungen und Halogensilane eingesetzt [13, 100, 101]. Tabelle 5 fasst einige dieser Methoden zusammen:

Tabelle 5: Synthesemethode für die Herstellung von Polysilazanen
($x = 1, 2, 3, 4$; $n = 1$ entspricht $x = 1$)

Methode	Reaktion
Ammonolyse von Halogensilanen	$2n R_{4-x}SiCl_x + 3xn NH_3 \rightarrow [(NH)_{x/2} - SiR_{4-x}]_n + 2xn$
Aminolyse von Halogensilanen	$R_xSiCl_{4-x} + 2n R'_2NH \rightarrow R_x(R'_2N)_nSiCl_{4-x-n} + n R'_2NH_2Cl$
Hydrazinolyse von Halogensilanen	$2n R_{4-x}SiCl_x + 3xn N_2H_4 \rightarrow [(N_2H_2)_{x/2} - SiR_{4-x}]_n + 2xn N_2H_5Cl$
Silazanalyse von Halogensilanen	$n R_{4-x}SiCl_x + xn HN[Si(CH_3)_2] \rightarrow [(NH)_{x/2} - SiR_{4-x}]_n + 2xn ClSi(CH_3)_3$

Der Vernetzungsprozess ist ein sehr wichtiger Schritt bei der PDC-Bearbeitung. Dadurch werden die prekeramischen Präkursoren während der Vernetzung bei niedrigen Temperaturen (100 °C–400 °C) in organische/anorganische Feststoffe umgewandelt. Diese Umwandlung verhindert den Verlust niedriger Molekulargewichtskomponenten der Polymerpräkursoren sowie Fragmentierungsprozesse daraus während des Pyrolyseprozesses und erhöht deshalb die Keramikausbeute. Des Weiteren führt der Vernetzungsprozess zu nicht schmelzbaren Werkstoffen (Duroplaste), welche ihre Form während der Pyrolyse aufgrund der Tatsache behalten, dass der Keramisierungsprozess ohne Schmelzen stattfindet.

Die Vernetzung von Polysilazanen kann entweder thermisch oder unter Verwendung von Katalysatoren, wie Peroxiden, erreicht werden. Es gibt vier Hauptreaktionen, welche während der thermischen Vernetzungsprozesse von entsprechenden, substituierten Polysilazanen stattfinden können: dehydrierende Kupplung, Vinyl-Polymerisation, Transaminierung und Hydrosilylierung [13]. Diese Reaktionen sind in der Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Thermische Vernetzungsprozesse der Polysilazane

Reaktion	Gleichung
Dehydrierende Kupplung	$\begin{array}{c} \text{~Si-H} + \text{~Si-H} \longrightarrow \text{~Si-Si~} + \text{H}_2 \\ \text{a) Si-Si} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{~Si-H} + \text{~NH} \longrightarrow \text{~Si-N~} + \text{H}_2 \\ \text{b) Si-N} \end{array}$
Vinyl-Polymerisation	$\text{H}_2\text{C=CH-Si~} + \text{H}_2\text{C=CH-Si~} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{Si} \quad \text{Si} \\ \quad \\ \text{~} \quad \text{~} \end{array} \right]_n$
Transaminierung	$\begin{array}{c} \text{~Si-NR}_1 \\ \\ \text{~} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{~} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{~Si-NR}_2 \\ \\ \text{~} \end{array} + \begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{~} \end{array}$
Hydrosilylierung	$\begin{array}{c} \text{~Si-H} + \text{H}_2\text{C=CH-Si~} \longrightarrow \text{~Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si~} \\ \text{a) } \beta\text{-Addition} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{~Si-H} + \text{H}_2\text{C=CH-Si~} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{~Si-C-Si~} \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \text{b) } \alpha\text{-Addition} \end{array}$

Dehydrierende Kupplungsreaktionen von Si-H/N-H- oder Si-H/Si-H-Gruppen beginnen bei höheren Temperaturen (ca. 300 °C) und führen zur Bildung von Si-N- und Si-Si-Verbindungen und Wasserstoffentwicklung. Die Reaktion der Vinyl-Polymerisation (Polyaddition) findet bei höheren Temperaturen statt und hat keinen Massenverlust zur Folge. Transaminierungsreaktionen finden beim thermischen Aufheizen von Oligosilazanen in einem Temperaturbereich von ca. 200 °C bis 400 °C statt und sind mit Massenverlust verbunden, d. h. mit der Entwicklung von Aminen, Ammoniak oder oligomeren Silazanen, was somit zu einer Abnahme

des Stickstoffgehalts in den keramischen Endwerkstoffen führt. Des Weiteren können bei den Si-Atomen Neuverteilungsreaktionen stattfinden, wodurch flüchtige Si-basierte Substanzen, z. B. Silane, gebildet werden, und verringern die Keramik-Ausbeute und den Si-Gehalt in der Endkeramik [13].

Eine Hydrosilylierungsreaktion findet in Oligosilazanen statt, welche Si-H- und Vinyl-Gruppen enthalten. Es ist sogar eine bei niedrigeren Temperaturen (beginnend bei 100–120 °C) schnelle Reaktion und führt zur Bildung von Si-C-Si- und Si-C-C-Si-Verbindungen, welche nicht durch thermische Depolymerisierungsreaktionen wie Transaminierung oder Austausch der Si-N-Verbindungen beeinträchtigt werden. So können sowohl eine höhere keramische Ausbeute als auch höhere Kohlenstoffgehalte in den keramischen Endwerkstoffen erreicht werden [102]. Hydrosilylierung kann auch bei Anwesenheit von Katalysatoren (z. B. Platin- und Rhodiumkomplexe), welche die Reaktionsgeschwindigkeit bemerkenswert erhöhen, durchgeführt werden [103]. Die Hydrosilylierung kann als α - oder β -Addition erfolgen.

Während der Vernetzung findet ein Übergang der Polysilazane von einer viskosen Flüssigkeit zu einem dreidimensional vernetzten Festkörper statt. Dieser Übergang gehört zur Klasse der Sol-Gel-Übergänge. Während vor der Vernetzung viele Polysilazane löslich und flüssig oder schmelzbar sind, werden sie durch die Vernetzung zu einem unlöslichen, nicht schmelzbaren Material. Dieses Material, das auch als Gel bezeichnet wird, koexistiert während des Ablaufs des Vernetzungsverfahrens mit den löslichen und schmelzbaren bzw. flüssigen Bestandteilen des Reaktionsgemisches, die auch als Sol bezeichnet werden. Bei einem bestimmten Zeitpunkt werden die Geleigenschaften das Verhalten der Reaktionsmischung bestimmen. Dieser Übergang wird als Vernetzungszeit oder Gelpunkt bezeichnet. Unmittelbar vor der Vernetzungszeit wird ein drastischer Anstieg der Viskosität der Reaktionsmischung und des mittleren Molekulargewichtes beobachtet. Nach der Vernetzungszeit steigt der Anteil an Gel, während sich der Solanteil verringert. Mit der Molekulargewichtszunahme ist auch eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Reaktionssystems verbunden [104, 105].

Im Ablauf der Vernetzung verfestigt sich das Reaktionsgemisch. Dadurch können die chemischen Reaktionen zum Stillstand kommen, oder deren Geschwindigkeit kann erheblich reduziert werden, obwohl das Material noch weiter reagieren kann [104, 105]. Die Ursache für die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit oder gar deren Stillstand besteht in der Verringerung der molekularen oder submolekularen Beweglichkeit infolge der Vernetzung. Die Vernetzungsreaktion kann nur bei höheren Temperaturen weiter laufen, bei denen genügend Energie für die Beweglichkeit der Moleküle zur Verfügung steht. Wenn die Vernetzung wegen Energiemangels nicht vollständig stattfindet, spricht man von teilvernetzten Feststoffen, die bei höheren Temperaturen weiter reagieren oder schmelzen können.

Die Entwicklung der Vernetzung von Polysilazanen kann mittels der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften des Materials im Verlauf der Reaktion verfolgt werden, da der Aufbau eines Polymernetzwerks einen starken Einfluss auf sie hat. Dieses Thema wird in Abschnitt 2.3.6 der vorliegenden Arbeit behandelt.

2.3.5 Polysiloxane und Leiterpolysiloxane

Polymere, deren Hauptkette aus Silicium-Sauerstoff-Einheiten (Si-O-Einheiten) besteht, werden als Polysiloxane bezeichnet. Die Zusammensetzung der Siloxaneinheit ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, dass jedes Sauerstoffatom als Brückenglied zwischen je zwei Siliciumatomen liegt: $R_n\text{SiO}_{(4-n)/2}$ ($n = 0, 1, 2, 3$), d. h., dass eine Siloxaneinheit ein bis vier weitere Substituenten aufweisen kann, je nach Anzahl der frei gebliebenen Valenzen am Sauerstoff. Siloxaneinheiten können also mono-, di-, tri- und tetrafunktionell sein. In symbolischer Schreibweise stellt man dies durch die Buchstaben M (mono), D (di), T (tri) und Q (quatro) dar: $[M] = R_3\text{SiO}_{1/2}$, $[D] = R_2\text{SiO}_{2/2}$, $[T] = R\text{SiO}_{3/2}$ und $[Q] = \text{SiO}_{4/2}$.

Die Silicium-Sauerstoff-Bindung ist thermisch stabiler ($E_B = 444\text{kJ/mol}$ [12]) als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ($E_B = 345\text{kJ/mol}$ [12]). Dies ist der Hauptgrund für die hervorragende Temperaturbeständigkeit der Polysiloxane. Au-

ßerdem ist die Silicium-Sauerstoff-Einheit sehr beweglich. Der Bindungswinkel dieser Einheit (140° [12]) ermöglicht eine hohe Beweglichkeit, woraus eine niedrige Glasübergangstemperatur und bei kristallisierbaren Polysiloxanen ein niedriger Schmelzpunkt resultieren. Die Beweglichkeit der Si-O-Einheit wird von den Seitengruppen des Siliciumatoms beeinflusst. Phenylgruppen (steife Seitengruppe) reduzieren diese Beweglichkeit mehr als Methyl- oder Vinyl-Gruppen (kleine und bewegliche Seitengruppen) [12]. Da Methyl- und Vinyl-Gruppen nicht sehr thermisch stabil sind, wird die thermische Beständigkeit der entsprechenden Polysiloxane gesenkt. Aus diesem Grund ist es kompliziert, eine hohe thermische Beständigkeit und Kettenbeweglichkeit gleichzeitig zu erhalten.

Wegen der Eigenschaften der Si-O-Bindung zeichnen sich die Polysiloxane aus durch [12, 79, 106]:

- Elastisches Verhalten
- Geringe Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Temperatur
- Niedrige Oberflächenenergie (21 mN/m, bedingt durch nicht polare Seitengruppen)
- Gute Filmbildungseigenschaften
- Gute dielektrische Eigenschaften
- Wasserabweisende Wirkung
- Hohe Wärme- und Alterungsbeständigkeit

Polysilsesquioxane sind Polysiloxane mit der Molekularformel $(\text{RSiO}_{3/2})_n$. R kann ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder eine Aryl-Gruppe sein [107, 108, 109, 110, 111]. Vier verschiedene Gruppen von Polysilsesquioxanestrukturen sind bekannt: Amorph, Leiter, Würfel und offener Würfel [111]. Diese Strukturen sind in Abb. 4 dargestellt.

Die Polysiloxanleiterstrukturen bestehen aus zwei linearen syndio-taktischen Molekülketten und sind in definierten Abständen durch eine Siloxaneinheit, Si-O-Si, miteinander verbunden [111, 112, 113] (siehe Abb. 4b). Die Struktur von diesen Leiterstrukturen wurde mit Hilfe der Röntgenbeugungsme-

thode untersucht. Nach diesen Untersuchungen ist der Abstand zwischen den beiden Ketten 12.5 Å, wohingegen der Abstand zwischen Wiederholungseinheiten etwa 5 Å ist [113, 114, 115, 116]. Das entspricht zwei Reflexen auf dem Röntgendiffraktogramm im Bereich von $2\theta = 6.5^\circ\text{--}8^\circ$ bzw. $2\theta = 18^\circ\text{--}20^\circ$ [113, 114, 115]. Der Abstand zwischen den beiden Ketten kann je nach Größe der Seitengruppen variieren [115].

Andererseits wurden die Polysiloxanleiterpolymere mittels ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. Diese Messungen liefern, dass die Siloxaneinheit in der Leiterstruktur (T^3) ein breites Signal bei -80 ppm ergibt [117].

Wegen der doppelkettigen Struktur zeigen die Leiterstrukturen besondere Eigenschaften. Diese Materialien haben eine sehr hohe thermische und thermooxidative Beständigkeit im Bereich von 400–500 °C [112, 114] und eine hohe T_g [118]. Außerdem zeigen einige Leiterpolymere mit Phenylseitengruppen einen Schmelzpunkt unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur [118], sodass eine thermoplastische Verarbeitung erfolgen könnte.

Polyphenylsilsesquioxane wurden erst 1960 von Braun beschrieben [111, 117]. Normalerweise erhält man die Polysiloxanleiterstrukturen mittels der Hydrolyse und weiterer Polykondensation von trifunktionellen Monomeren wie RSiX_3 . X kann eine Chlorid-, Alkoxid- oder Acetatgruppe sein, wohingegen R eine Aryl- oder Alkyl-Gruppe ist. Schema 2 stellt diese Synthesemethode vor.



Schema 2: Synthese von Leiterstrukturen mittels der Hydrolyse von trifunktionellen Monomeren

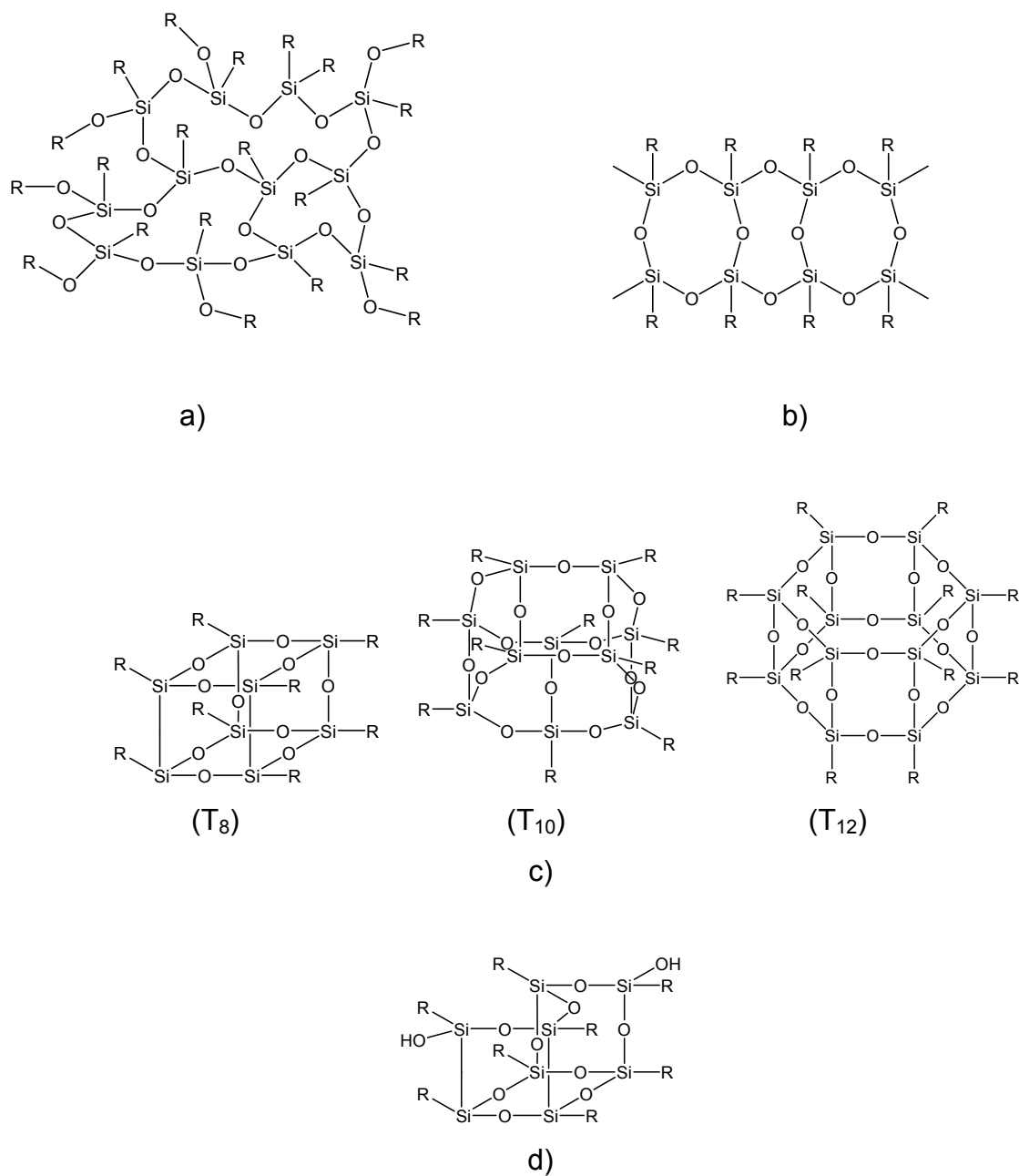
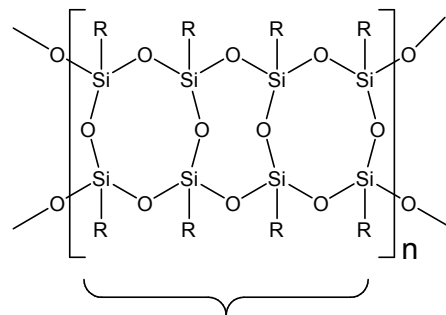


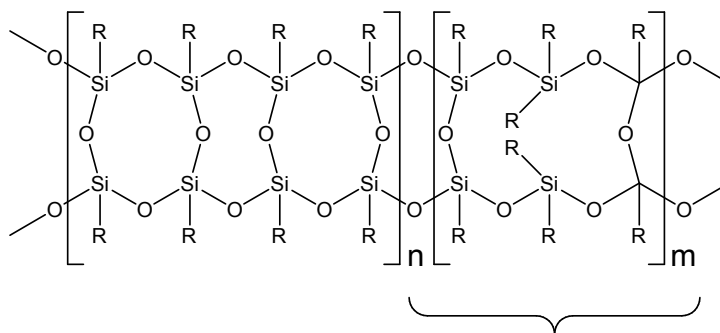
Abb. 4: Auswahl an Polysilsesquioxanstrukturen: a) Amorph, b) Leiter, c) Würfel und d) offener Würfel

Bei der Anwendung dieser Synthesemethode müssen Reaktionsbedingungen und Reinheit der Reagenzien sehr streng kontrolliert werden, um hochgeordnete Leiterstrukturen zu erhalten [114]. Als hochgeordnete Leiterstrukturen werden die Strukturen bezeichnet, die eine kontinuierliche Leiterwiederholungseinheitssequenz ohne Unterbrechung entlang der ganzen Hauptkette zeigen. Abb. 5 stellt den Vergleich zwischen einer hochgeordneten und einer nicht hochgeordneten Leiterstruktur dar.



Leiterwiederholungs-
einheitssequenz wird
nicht unterbrochen

a)

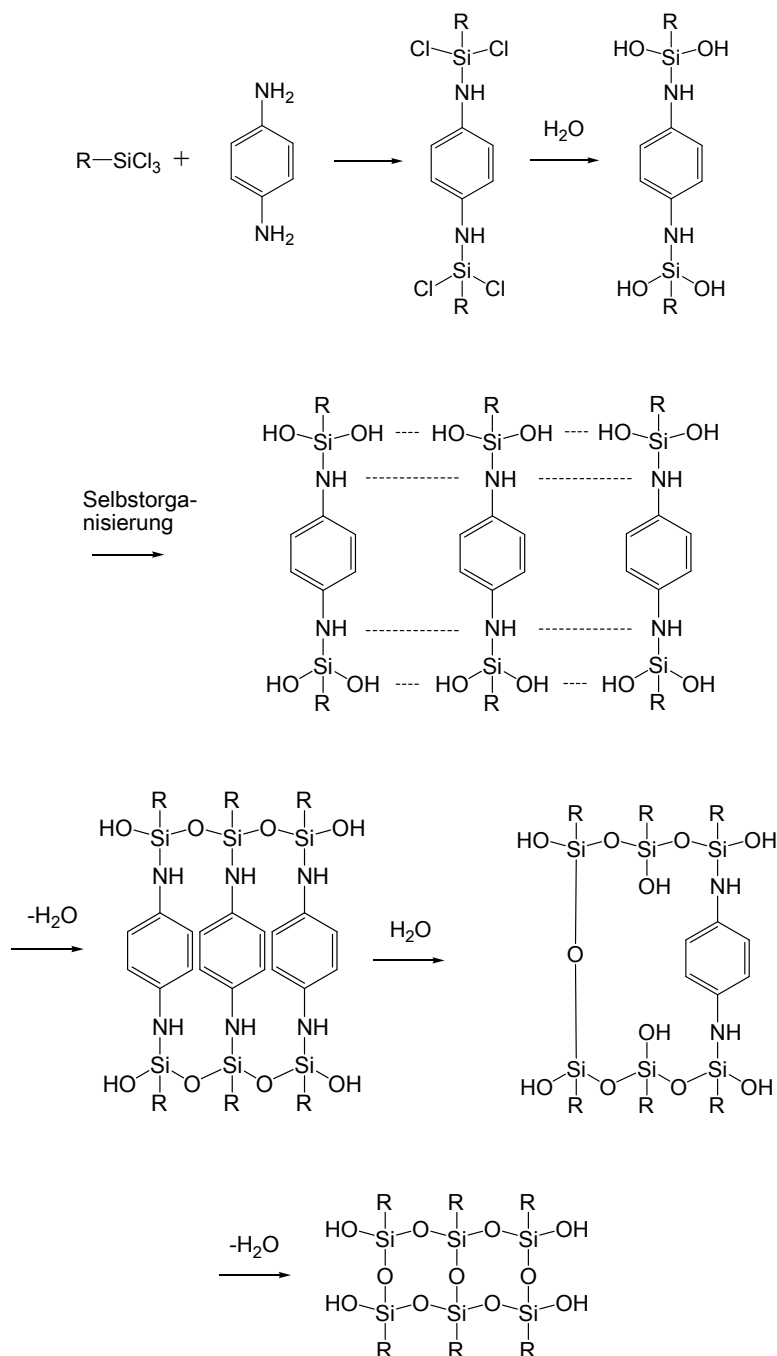


unterbrochene
Leiterwiederholungs-
einheitssequenz

b)

*Abb. 5: Zwei Sorten von Leiterstrukturen:
a) hochgeordnete, b) nicht hochgeordnete*

Einige Synthesemethoden benutzen selbstorganisierende Strukturen, um hochgeordnete Leiterpolymere zu erhalten [119]. Schema 3 zeigt ein Beispiel dieser Methoden.



Schema 3: Herstellung von Leiterpolymeren mittels selbstorganisierender Strukturen

In dieser Synthese werden eine Trichlororganosilanverbindung und 1,4-Phenylenediamin als Ausgangssubstanzen eingesetzt. Ein Chlor der Trichlororganosilanverbindung reagiert mit der Amingruppe des 1,4-Phenylenediamins. Da zwei Amingruppen im Phenylenediamin zur Verfügung stehen, reagiert ein zweites Molekül der Trichlororganosilanverbindung mit der anderen Amingruppe. Die erhaltene Verbindung wird mit Wasser umgesetzt, damit die verbliebenen

Chloratome zu -OH-Gruppen werden. Da die Chloratome reaktiver als die Silazanbindung sind, werden sie zuerst mit dem Wasser reagieren. Dann wird das Reaktionsgemisch abgekühlt. Bei niedriger Temperatur werden die Moleküle durch Van-der-Waals-Interaktionen parallel zueinander organisiert, damit eine selbstorganisierende Struktur aufgebaut wird. Im nächsten Schritt reagieren die Silanolgruppen miteinander und werden zu Siloxaneinheiten. Danach wird die erhaltene Verbindung mit Wasser wieder umgesetzt, damit die Silazanbindung hydrolysiert wird und das 1,4-Phenylenediamin entfernt wird. Zum Schluss baut die aufgebrachte Silanolgruppe eine neue Siloxaneinheit auf. Somit erhält man am Ende hochgeordnete Leiterstrukturen.

Andere Methoden haben als Ausgangsmaterialien Chlordisiloxane, Disiloxanpolyole, und Cyclotetrasiloxantetraole mit großen Seitengruppen [117]. Obwohl verschiedene Methoden für die Synthese von Leiterpolymeren zu Verfügung stehen, müssen die Reaktionsbedingungen streng kontrolliert werden, damit hochgeordnete Leiterstrukturen erhalten werden können. Aus diesem Grund müssen alternativen Synthesemethode entwickelt werden, um die Wirtschaftlichkeit der Herstellung zu verbessern.

Mit Rücksicht auf die hohe thermische und chemische Beständigkeit der Leiterpolymere werden diese Materialien als Beschichtungsmaterial in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt [120]. Andererseits werden die Leiterpolymere auch in der Elektronik wegen ihres Isolatorcharakters häufig angewendet [118]. Die thermischen und chemischen Eigenschaften der Leiterpolymere machen diese Materialien zu potenziellen Kandidaten für den Einsatz in der Herstellung von Bauteilen für Hochtemperaturanwendungen. Bis jetzt ist noch nicht über den Einsatz von Leiterpolymeren als Werkstoff in der Literatur berichtet worden. Aus diesem Grund ist diese Anwendung ebenfalls ein wichtiger Beitrag der vorliegenden Arbeit.

Zurzeit werden Polysiloxaneleiterstrukturen mit verschiedenen Seitengruppen entwickelt, um das Anwendungsspektrum dieser Materialien zu erweitern. Beim Einbringen von perfluorierten Seitengruppen ist es möglich, hydrophobe Beschichtungen aus Leiterpolymeren zu erhalten [79]. Andererseits können Seiten-

gruppen mit reaktiven Stellen, wie Aminopropylsiloxane, eingesetzt werden, damit die Leiterstruktur weiter reagieren kann [121].

Bis dato ist noch nicht über die Synthese von Leiterpolysiloxanen mit Imideinheiten in ihrer Hauptkette berichtet worden. Dieses Material könnte ein großes Potenzial als Werkstoff für Hochtemperaturanwendungen haben. Da die Imid- und Siloxaneinheiten eine hohe thermische Beständigkeit zeigen, wird dieses Material stabil bei höheren Temperaturen sein. Außerdem könnte die Beweglichkeit und Flexibilität der Siloxaneinheit den Materialmolekülen genügend Bewegungsfreiheit für ein thermoplastisches Verhalten gewähren. Wie schon erwähnt, ist die Kombination von thermischer Stabilität und thermoplastischem Verhalten in demselben Material schwer zu erhalten. Trotzdem weisen die Eigenschaften der Leiterpolysiloxane mit Imideinheiten auf ein thermoplastisches Material mit hoher thermischer Beständigkeit hin. Ein Material mit beiden Eigenschaften könnte von großer Bedeutung als Werkstoff für verschiedene Hochtemperaturanwendungen sein, da die thermoplastische Verarbeitung zu einer wirtschaftlicheren Herstellung von Teilen führen würde. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit darauf abgezielt, eine Leiterpolysiloxanstruktur mit Imideinheiten zu erhalten.

2.3.6 Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der Si-basierten Polymere

Die Rheologie ist die Lehre von den Fließeigenschaften von Materialien. Sie beschreibt die Gesetzmäßigkeiten des Fließens und der Verformung von Flüssigkeiten, Festkörpern und kolloidalen Systemen unter Wirkung äußerer Kräfte. Die für die Beschreibung erforderlichen physikalischen Größen werden mit Hilfe eines Zwei-Platten-Modells definiert. Zwischen zwei Platten im Scherspalt befindet sich ein beliebiges Material. Bewegt man die obere Platte der Fläche A mit der Kraft \vec{F} in eine beliebige Richtung, so wird die Probe zwischen den Platten deformiert. Das Verhältnis dieser Kraft \vec{F} zur Fläche A ist als Spannungstensor $\vec{\sigma}$ definiert. Dieses Zwei-Platten-Modell ist in Abb. 6 dargestellt:

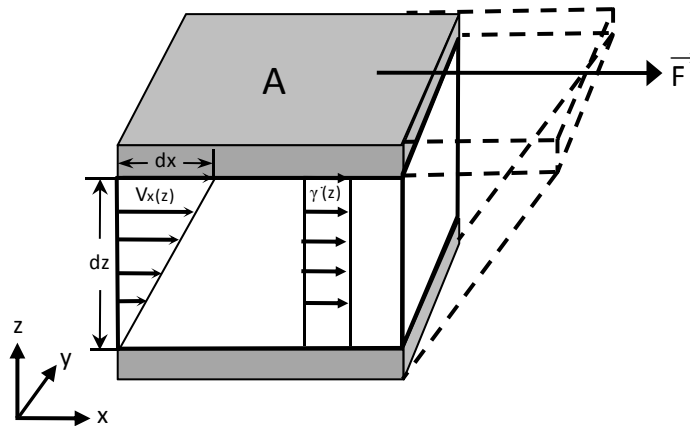


Abb. 6: Flüssiges Material zwischen zwei parallele Platten

Man unterscheidet je nach der Richtung der Krafteinwirkung die folgenden Fälle: Erfolgt die Krafteinwirkung parallel zur Flächennormalen der Fläche A , erhält man entweder eine Dehnung oder eine Stauchung (auch Druck genannt) P . Wirkt die Kraft senkrecht zur Flächennormalen, wird diese Bewegung als Scherung bezeichnet. Diese verschiedenen Einwirkungen einer Kraft auf einen Körper werden in Abb. 7 gezeigt:

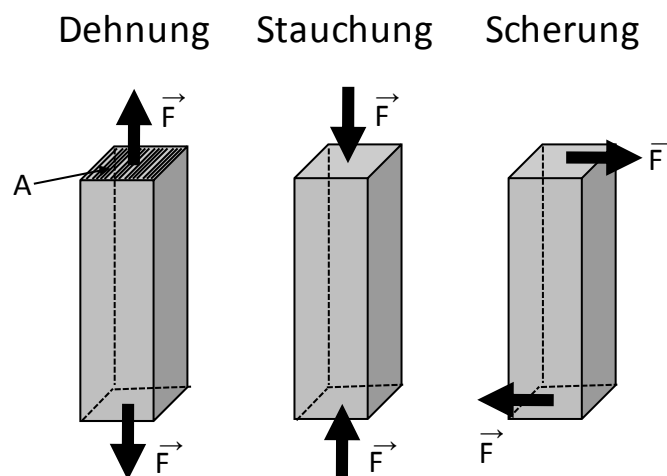


Abb. 7: Einwirkung einer Kraft auf einen Körper

Der Spannungstensor $\bar{\sigma}$ kann bei der Krafteinwirkungsrichtung in Form von Scherung als skalare Größe σ beschrieben werden:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Die Auslenkung dx der oberen Platte in Abb. 6 kann in Abhängigkeit von der Höhe z angegeben werden. Man bezeichnet diese Größe als Scherdeformation γ . Sie ist definiert als:

$$\gamma = \frac{dx}{dz} \quad (2)$$

Bei einer kontinuierlichen Scherung bildet sich im Material zwischen den beiden Platten ein höhenabhängiger Geschwindigkeitsgradient $v_x(z)$ in der x -Richtung (siehe Abb. 6), welche auch die Scherrichtung ist, aus. Für die Praxis ist es besser, eine höhenunabhängige Größe zu verwenden, nämlich die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma}(z) = \dot{\gamma} = \frac{1}{dt} \frac{dx(z)}{dz} = \frac{dv_x}{dz} \quad (3)$$

Bei der Messung an Materialien erhält man verschiedene Abhängigkeiten der Schubspannung von Schergeschwindigkeit oder Scherdeformation. Um die physikalischen Eigenschaften der Materialien mathematisch beschreiben zu können, werden Materialfunktionen verwendet. Das Materialverhalten kann durch drei Eigenschaften und ihre Kombinationen charakterisiert werden: die Viskosität, die Elastizität und die Plastizität. Für diese drei Eigenschaften gibt es sehr einfache Gesetzmäßigkeiten für ideale Materialien, wobei als ideal das Material bezeichnet wird, das linearen Gesetzmäßigkeiten folgt, die nun erläutert werden sollen.

In jeder Flüssigkeit tritt innere Reibung auf, die mit Hilfe der Viskosität als Kenngröße beschrieben wird. Die ideale Flüssigkeit ist die newtonsche Flüssigkeit, da sie von den drei genannten Materialeigenschaften nur die Eigenschaft der Viskosität zeigt. Zur Definition der Scherviskosität η verwendet man eine laminare, d. h. verwirbelungsfreie Strömung zwischen den zwei parallelen Platten (Zwei-Platten-Modell in Abb. 6). Bei einer laminaren Strömung nimmt man infinitesimal dünne, inkompressible Flüssigkeitsschichten an, welche sich aufgrund innerer Reibung nur teilweise gegen die benachbarte Schicht verschieben. Diese Situation ist in Abb. 8 dargestellt. Unter der Bedingung einer laminaren Strömung besteht bei einer idealen Flüssigkeit eine direkte Proportionalität zwischen Schubspan-

nung und Schergeschwindigkeit, wobei die Proportionalitätskonstante als Viskosität η bezeichnet wird. Dieses Verhalten wird als Newtonsches Gesetz bezeichnet:

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (4)$$

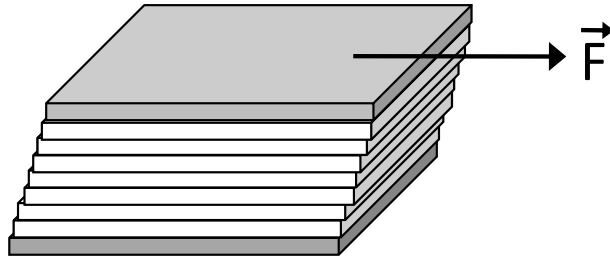


Abb. 8: Modell für die laminare Strömung zwischen zwei parallelen Platten

Alle Flüssigkeiten, auf die dieses Gesetz zutrifft, wie z. B. Wasser und andere niedermolekulare Lösungsmittel, werden daher Newtonsche Flüssigkeiten genannt. Die newtonsche Flüssigkeit kann mechanisch durch einen Stoßdämpfer dargestellt werden. Dies beruht auf dem Verhalten eines Stoßdämpfers: bei konstant einwirkender Schubkraft sind Kraft und Kolbengeschwindigkeit zueinander proportional. Der Kolben bleibt bei Entlastung sofort an der Stelle stehen, an der er bei Beendigung der Krafteinwirkung war. Die Verformung der Flüssigkeit bleibt daher bei Entlastung vollständig bestehen. Dieses Modell ist in Abb. 9 dargestellt.

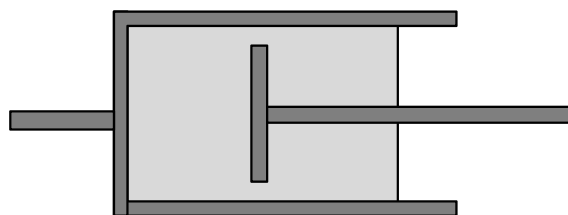


Abb. 9: Mechanisches Ersatzbild einer Newtonschen Flüssigkeit: ein Stoßdämpfer

Andererseits hat die Belastung eines elastischen Materials eine Deformation zur Folge, die bei Entlastung nicht erhalten bleibt. Kehrt der Festkörper nach der Entlastung vollkommen in den Ausgangszustand zurück, spricht man von idealer Elastizität. Die Deformation ist bei einem solchen ideal-elastischen Festkörper reversibel. Dieses Verhalten kann mit einer Feder, wie derjenigen in Abb. 10, beschrieben werden. Nach einer Verformung kehrt sie wieder in ihren Ausgangszustand zurück. Es gilt das Hookesche Gesetz, bei dem die Schubspannung

σ proportional zur Scherdeformation γ ist. Die Proportionalitätskonstante G wird als Schubmodul bezeichnet. Dann lautet das Hookesches Gesetz:

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (5)$$

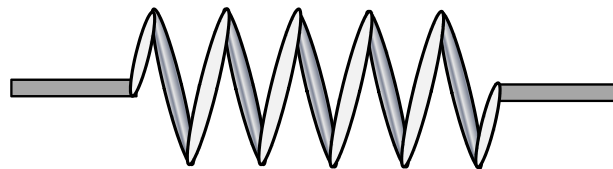


Abb. 10: Mechanisches Ersatzbild eines Hookeschen Festkörpers: eine Feder

Die plastische Deformation bezeichnet das Fließverhalten bei vorhandener Fließgrenze. Die Fließgrenze σ_0 bezeichnet denjenigen Schubspannungswert, bei dem der Bereich der reversiblen elastischen Deformation endet und der Bereich der irreversiblen Deformation beginnt. Diese irreversible Deformation ist ein Fließprozess, der sowohl lineares als auch nichtlineares Verhalten zeigen kann. Bei Ausbleiben der für die Deformation verantwortlichen mechanischen Belastung kehrt der Körper nicht wieder in seine Ausgangsform zurück. Ist die Viskosität bei steigender Spannung konstant, spricht man von einem binghamschen Verhalten:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

Generell gibt es zwei Möglichkeiten, ein Material zwischen zwei Platten zu scheren, kontinuierlich (wie in Abb. 11) und oszillierend (Abb. 12). Bei kontinuierlichen Messungen ist es möglich, die Probe entweder in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit, der Scherdeformation oder der Schubspannung zu testen.

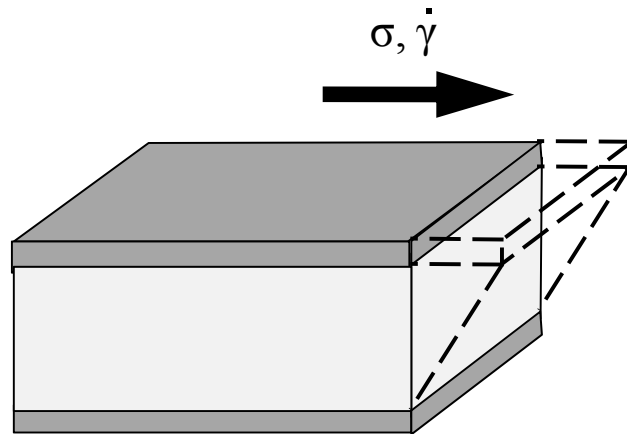


Abb. 11: Einwirkung einer Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und Zugspannung σ bei einer kontinuierlichen Messung

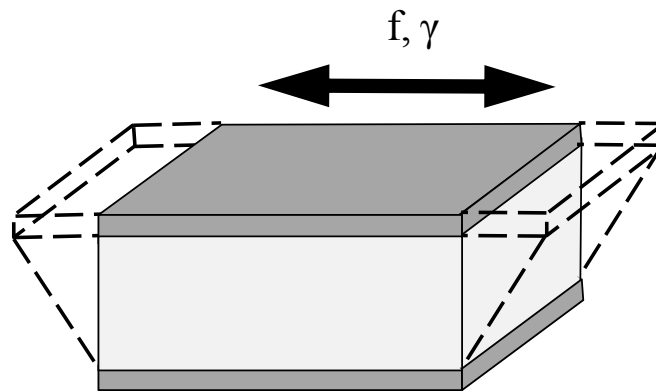


Abb. 12: Einwirkung einer Scherdeformation γ und Frequenz f bei einer oszillierenden Messung

Oszillierende Messungen (auch dynamische Messungen genannt) werden vor allem mit Rotationsrheometern durchgeführt. Dabei verwendet man üblicherweise statt der Frequenz f die Winkelgeschwindigkeit $\omega = 2\pi f$, da bei dynamischen Messungen ein sinusförmiges Signal vorgegeben wird. Bei einem dynamischen Experiment gibt man eine sinusförmige Deformation:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (7)$$

als Testsignal an die Probe weiter und erhält unter der Annahme eines stationären Zustands (eingeschwungener Zustand) und gleicher Antwortkreisfrequenz (lineares Verhalten) ein phasenverschobenes Antwortsignal in Form eines sinusförmigen Schubspannungsverlaufs:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (8)$$

Dieses Verhalten ist in Abb. 13 dargestellt.

Das Ableiten der Deformation γ nach der Zeit führt zu der Schergeschwindigkeit:

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (9)$$

Aus Gleichung 8 erhält man:

$$\sigma(\omega, t) = \sigma_0(\omega) \cdot \cos(\delta(\omega)) \cdot \sin(\omega t) + \sigma_0(\omega) \sin(\delta(\omega)) \cdot \cos(\omega t) \quad (10)$$

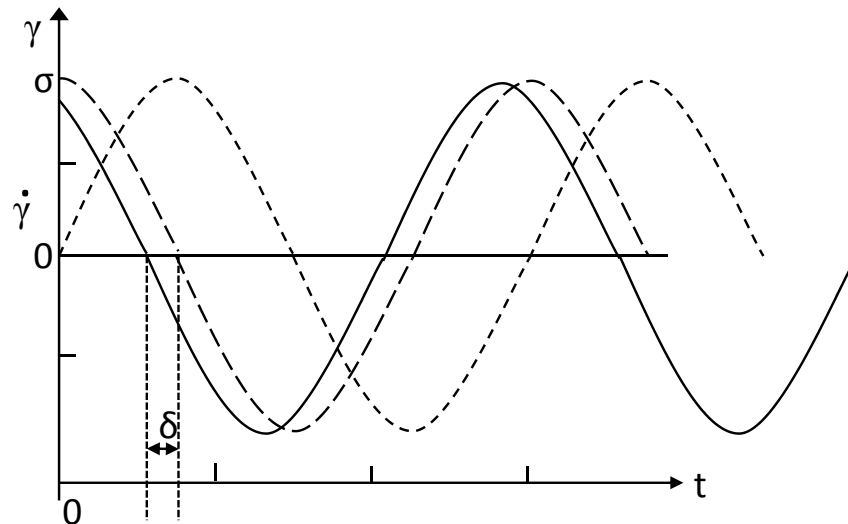


Abb. 13: Deformationssignal (lang gestrichelte Linie), Schergeschwindigkeitssignal (kurz gestrichelte Linie) und Schubspannungssignal (schwarze Linie)

Die Zugspannung setzt sich demnach aus hookeschem (in Phase mit $\gamma(\omega, t)$) und Newtonschem Anteil (in Phase mit $\dot{\gamma}(\omega, t)$) zusammen. Für $\delta = 0^\circ$ erhält man das ideal elastische Verhalten, bei dem σ proportional zu γ ist. Bei einer Phasenverschiebung von 90° erhält man eine direkte Proportionalität zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit (viskoses Verhalten). Liegt δ zwischen 0° und 90° , ist das Material viskoelastisch und es zeigt sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten, was von der Zeit bzw. der Frequenz abhängig ist.

Für eine einfachere Beschreibung der Gleichungen 7, 8 und 9 wird die komplexe Schreibweise verwendet:

$$\dot{\gamma}^*(\omega, t) = \omega \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (11)$$

$$\gamma^*(\omega, t) = -i\gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (12)$$

$$\sigma^*(\omega) = -i\sigma_0(\omega) \cdot e^{i\delta} \cdot e^{i\omega t} \quad (13)$$

Bei der Anwendung von Gleichungen 11, 12 und 13 auf die Materialfunktionen erhält man für das Hookesche Gesetz folgenden Zusammenhang, wobei alle Größen bis auf die vorgegebene Deformationsamplitude γ_0 (also alle Antwortsignalgrößen) frequenzabhängig sind:

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega, t)}{\dot{\gamma}^*(\omega, t)} = \frac{\sigma_0(\omega)}{\gamma_0} \cdot e^{i\delta(\omega)} = \frac{\sigma_0(\omega)}{\gamma_0} \cos(\delta(\omega)) + i \frac{\sigma_0(\omega)}{\gamma_0} \sin(\delta(\omega)) \quad (14)$$

$$G' = \frac{\sigma_0(\omega)}{\gamma_0} \cos(\delta(\omega)) \quad (15)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0(\omega)}{\gamma_0} \sin(\delta(\omega)) \quad (16)$$

$G'(\omega)$ bezeichnet man als Speichermodul, welches den elastischen Anteil des Materials wiedergibt. Das Verlustmodul $G''(\omega)$ beschreibt den viskosen Anteil der Probe. Analog zum Hookeschen Gesetz lässt sich die komplexe Viskosität durch Verwendung des Newtonschen Gesetzes und der Gleichungen 12 und 13 berechnen:

$$\eta^* = \frac{\sigma^*(\omega, t)}{\dot{\gamma}^*(\omega, t)} = \frac{1}{i\omega} \frac{\sigma_0(\omega)}{\gamma_0} \cdot e^{i\delta(\omega)} = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \frac{G''(\omega)}{\omega} + \frac{G'(\omega)}{i\omega} \quad (17)$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (18)$$

$$-i\eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{i\omega} \quad (19)$$

η' bezeichnet den viskosen Anteil und η'' den elastischen Anteil der Probe.

Viele Materialien weisen gleichzeitig ideal-viskoses und ideal-elastisches Verhalten auf. Das Konzept der Viskoelastizität beschreibt die Materialeigenschaften in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten: viskoelastische Flüssigkeiten und viskoelastische Festkörper. Viskoelastische Flüssigkeiten zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich für lange Zeiten wie Flüssigkeiten verhalten, aber für kurze Zeiten wie Festkörper. Bei einem viskoelastischen Festkörper wird

bei Entlastung des Probekörpers die Deformation zeitverzögert, aber vollständig regeneriert (Kriechen).

Die ideale Viskoelastizität kann man sehr gut mit zwei verschiedenen Modellen beschreiben. Sie verknüpfen die Elastizität (symbolisiert durch die Feder) und die Viskosität (symbolisiert durch einen Stoßdämpfer) auf zwei verschiedene Weisen miteinander: zum einen in einer Reihenschaltung und zum anderen in einer Parallelschaltung einer Feder mit einem Stoßdämpfer.

Schaltet man Stoßdämpfer und Feder parallel, so erhält man das Kelvin/Voigt-Modell. Nach einem Belastungs-/Entlastungszyklus kehrt das Material zeitverzögert in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Daher bezeichnet man Materialien, die sich mit dem Kelvin/Voigt-Modell beschreiben lassen, als viskoelastische Festkörper. Dieses Modell ist Abb. 14 dargestellt:

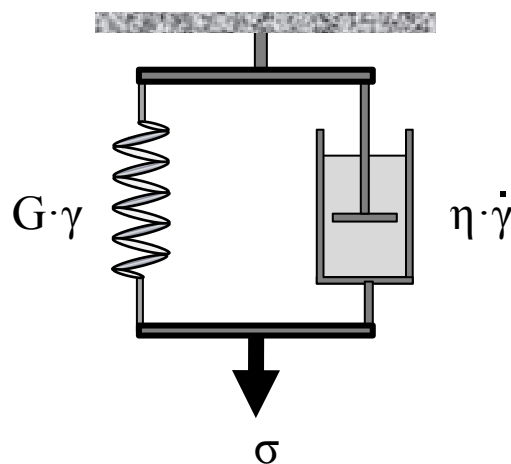


Abb. 14: Kelvin/Voigt-Modell

Wenn ein Stoßdämpfer und eine Feder in Reihe (wie in Abb. 15 dargestellt) geschaltet werden, so erhält man das Maxwell-Modell. Dieser Model entspricht einer viskoelastischen Flüssigkeit, da das Material nach einem Belastungs-/Entlastungszyklus aufgrund des Stoßdämpferanteils teilweise deformiert bleibt.

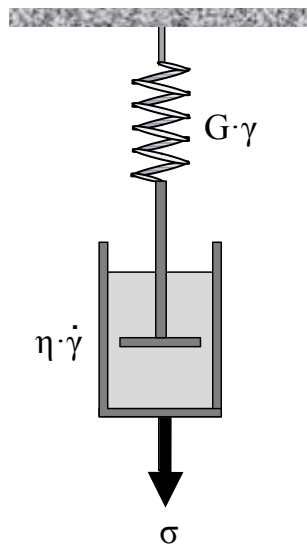


Abb. 15: Maxwell-Modell

Der Aufbau eines Netzwerks während der Vernetzungsreaktion beeinflusst die verschiedenen rheologischen Eigenschaften der Polysilazane. Am Anfang des Vernetzungsverfahrens verhält sich das System wie eine viskose Flüssigkeit, d. h. die in das System eingebrachte Energie wird überwiegend dissipiert und $G'' > G'$. Nach einer bestimmten Zeit bei konstanter Temperatur beobachtet man das Verhalten eines elastischen Festkörpers, d. h. die eingebrachte Energie wird vorwiegend im System gespeichert und $G' > G''$. Der Schnittpunkt zwischen dem Speicheranteil G' und dem Verlustanteil G'' wird als Vernetzungszeit oder Gelpunkt bezeichnet, da diese auf den Übergang von einer viskosen Flüssigkeit zu einem elastischen Festkörper hinweist [104]. Deswegen ist die oszillierende (dynamische) Rheometrie hervorragend geeignet, Änderungen in der Struktur der Polysilazane während der Netzwerkbildung zu verfolgen. Damit kann festgestellt werden, ob es möglich wäre, teilvernetzte schmelzbare Feststoffe aus den kommerziellen Polysilazanen *Ceraset PURS®* und *Ceraset HTT1800®* zu erhalten.

Während es viele veröffentlichte rheologische Untersuchungen gibt, welche sich auf die viskoelastischen Eigenschaften [122, 123, 124, 125, 126] und das Vernetzungsverhalten von Polysiloxanen [127, 128, 129, 130, 131] beziehen, wurden nur wenige Studien in Bezug auf Polysilazane durchgeführt [11, 13, 92]. Insbesondere der Einfluss von hinzugefügten Nanofüllstoffen, wie MWCNTs [132] und funktionalisierten SWCNTs [133, 134], auf die Viskosität wurde untersucht. Diese Studien waren eher auf das Verständnis der Wechselwirkung zwischen dem

Polymer und dem Nanofüllstoff und der Verarbeitbarkeit der Mischung vor deren Vernetzung fokussiert. Dagegen wurden bislang keine systematischen, rheologischen Untersuchungen zum Vernetzungsverhalten der Polysilazane berichtet. So gibt es noch einen Mangel an Wissen über die Entwicklung der rheologischen Eigenschaften der Polysilazane während des Vernetzungsprozesses.

3. Ergebnisse und Diskussion: Thermoplastisches und Hochtemperaturverhalten von Si-Polymeren

Im Hinblick auf die Herstellung polymerer Bauteile mit hoher Temperaturbeständigkeit mittels thermoplastischer Verarbeitungsmethoden werden zwei unterschiedliche Si-Polymere untersucht: Polyorganosilazane und Si-haltige Polyimide. Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst die Vernetzungsreaktion von zwei kommerziell erhältlichen Polysilazanen unter Inert- und Luftatmosphäre untersucht. Die Änderungen der molekularen Strukturen sowie der rheologischen Eigenschaften während der Aushärtung beider Polysilazane werden mit Hilfe von FT-IR und Oszillationsrheologie verfolgt.

Im Anschluß daran wird die Synthese der Polyimide und der entsprechenden Si-basierten Di- bzw. Tetraamine beschrieben. Die Struktur und Konformation der erhaltenen Zwischenprodukte und Endpolymere werden mit Hilfe spektroskopischer Methoden und Röntgenstreuung aufgeklärt. Letzlich werden die synthetisierten Si-Polymere hinsichtlich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht, um eine abschließende Bewertung des Hochtemperaturverhaltens insbesondere in Vergleich zu den rein organischen Polyimiden durchzuführen.

3.1 Polyorganosilazane

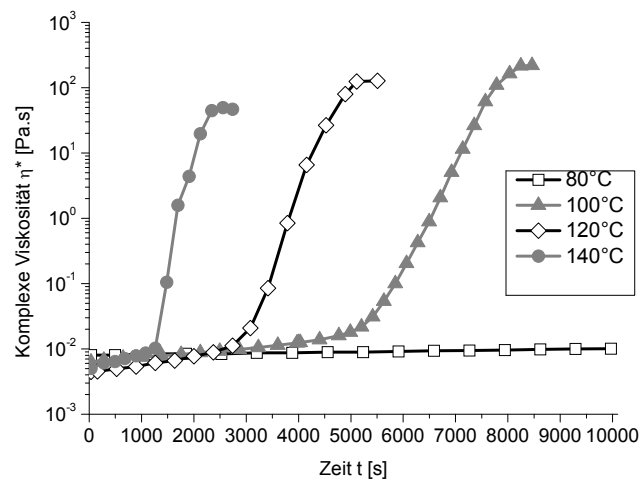
Aus zwei flüssigen kommerziell erhältlichen Polysilazanen, *Ceraset PURS®* und *Ceraset HTT1800®* wird versucht, einen schmelzbaren teilvernetzten Feststoff herzustellen. Dieser Feststoff könnte nach der Teilvernetzung noch als Thermoplast verarbeitet werden. Da bei teilvernetzten Polymeren das dreidimensionale Polymernetzwerk nicht voll entwickelt ist, können sich die Polymerketten noch frei bewegen. Dann kann ein Schmelzvorgang bei diesen Materialien noch stattfinden und sie können als Werkstoffe mit potenziellen thermoplastischen Eigenschaften betrachtet werden.

In diesem Zusammenhang wird der Vernetzungsablauf dieser Polyorganosilazanen mit Hilfe von oszillierender Rheometrie, DSC und IR-

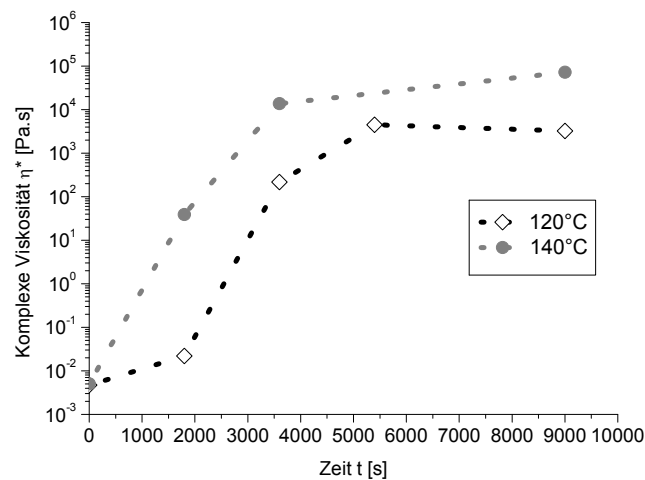
Spektroskopie untersucht. Damit wird festgestellt, ob die Vernetzung dieser Polysilazane unter wirtschaftlichen Bedingungen einen schmelzbaren Feststoff mit hoher thermischer Beständigkeit liefern kann. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Charakterisierung dargestellt.

Die thermische Vernetzung von *Ceraset PURS®* und *Ceraset HTT1800®* wird unter Verwendung von Couette-, CP- und PP-Geometrien untersucht. Bei jeder Messeinrichtung ist die Größe der Probenoberfläche im Kontakt mit der Luft anders. Zuerst wird die Charakterisierung der Proben, die nur am Rand Kontakt mit der Luft haben (CP-Messeinrichtung, kontinuierliche Messung), bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt: 80 °C, 100 °C, 120 °C und 140 °C. Die Ergebnisse sind in Abb. 16 a) aufgeführt. Bei Temperaturen unterhalb von 100 °C treten innerhalb einer Versuchszeit von 10,000 s keine signifikanten Änderungen in der komplexen Viskosität auf. Bei der Anwendung von höheren Temperaturen kann eine Aushärtungsreaktion festgestellt werden. Des Weiteren kann in Abb. 16 gesehen werden, dass die Proben bei steigenden Temperaturen schneller vernetzt werden.

Abb. 16 b) zeigt die für die Proben erhaltenen Ergebnisse, deren komplette Oberfläche während des Aufheizens in Luftkontakt war (PP-Messeinrichtung, diskrete Messung). Aus dem Vergleich von Abb. 16 a) und b) geht hervor, dass die gemessenen Endviskositäten, welche man für die Proben erhält und die nur am Rand (CP) in Luftkontakt sind, niedriger sind als die, bei denen die gesamte Probenoberfläche in Luftkontakt ist (PP), insbesondere bei 140 °C. Bei dieser Temperatur ist die durch die PP-Geometrie gemessene Endviskosität etwa zwei Größenordnungen höher als die entsprechende für die Probe, die nur am Rand in Luftkontakt ist. Diese Tendenzen zeigen, dass die Vernetzung mit kontinuierlicher Entwicklung schneller ist und schließlich einen höheren Grad in den Proben mit mehr Luftkontakt (PP) erreicht als die, die nur am Rand (CP) Kontakt haben. Offensichtlich stellen die gemessenen Viskositäten nicht die intrinsischen, quantitativen Werte der Probenviskositäten bei dieser Temperatur dar (weil die Tests unter dem Einfluss der Luftatmosphäre erfolgten), aber die Messungen haben einen tatsächlichen, qualitativen Wert für die Untersuchungen des Vernetzungsprozesses.



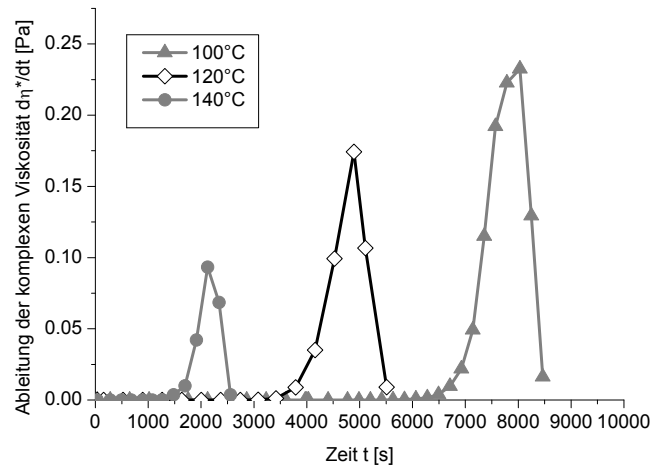
a)



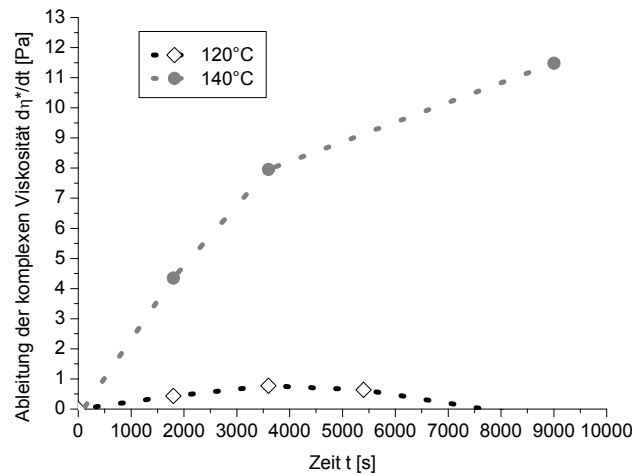
b)

Abb. 16: Komplexe Viskosität der Proben aus Ceraset PURS® während der Vernetzung bei verschiedenen Temperaturen: a) Proben nur mit Luftkontakt am Rand (CP), b) Proben, deren ganze Oberflächen mit der Luft in Kontakt waren (PP)

Um mehr Informationen über den thermischen Vernetzungsprozess zu erhalten, wird die gemessene Ableitung der komplexen Viskosität nach der Zeit, $d\eta^*/dt$, für die ausgehärteten Proben berechnet. Dieser Parameter wird Informationen über die Entwicklung des Vernetzungsprozesses und in der Werkstoffstruktur zu verschiedenen Zeiten stattfindenden Veränderungen liefern. Abb. 17 a) beziehungsweise b) zeigt die erhaltenen Ergebnisse für die Proben, die nur am Rand unter Luftkontakt stehen, und für die, deren gesamte Oberfläche sich in Luftkontakt befindet.



a)



b)

Abb. 17: Ableitung der komplexen Viskosität nach der Zeit erhalten für die Proben aus Ceraset PURS®: a) Proben nur mit Luftkontakt am Rand (CP), b) Proben, deren ganze Oberflächen mit der Luft in Kontakt waren (PP)

Es geht aus Abb. 17 a) hervor, dass die drei Materialien ein Maximum aufweisen, welches mit steigender Temperatur in kürzeren Zeiten auftritt. Außer dieser Tendenz ist ebenfalls zu beobachten, dass der maximale Wert der Ableitung bei Ansteigen der Temperatur abnimmt. Dieses Verhalten könnte eine Auswirkung der Diffusion und ein anderer Hinweis auf einen möglichen Einfluss der Luftatmosphäre auf den Vernetzungsprozess sein. Wird die Vernetzung bei höheren Temperaturen durchgeführt, ist mehr Energie verfügbar für die Reaktion, und deshalb läuft sie schneller ab. Andererseits werden die Werkstoffe bei fortschreitender Vernetzungsreaktion fester, und die Diffusion der Luftkomponente (Wasser,

Sauerstoff, Stickstoff etc.) wird verhindert. Da die Vernetzungsreaktion bei höheren Temperaturen früher abläuft, beginnt die Diffusion ab einem früheren Stadium langsamer zu werden. Daher beginnt die Vernetzung bei höheren Temperaturen früher, kann sich aber nicht mit so hohen Anteilen wie bei niedrigeren Temperaturen entwickeln.

Andererseits zeigt sich im Vergleich der Abb. 17 a) und b), dass beide verschiedene Tendenzen aufweisen. Zuerst sind die Werte der Ableitungen für die Proben, deren gesamte Oberfläche in Luftkontakt ist (PP), höher als die, welche für die Proben erhalten werden, die nur am Rand Luftkontakt haben (CP), insbesondere die bei 140°C gemessenen. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der komplexen Viskosität überein. Weil in den PP-Messungen die gesamte Probenoberfläche der Luft ausgesetzt ist, haben die Luftkomponenten mehr Wege, zu diffundieren. Diese Situation könnte zu höheren Vernetzungsraten und innerhalb dieser Proben zu einer gleichmäßiger entwickelten Reaktion führen.

Darüber hinaus geht aus der Abb. 17 b) hervor, dass die bei 140 °C vernetzten Proben innerhalb von 10,000 s keine Abnahme in der Ableitung der Viskosität aufweisen. Dieses Resultat könnte eine Folge der für die Reaktion verfügbaren höheren Energiemenge oder der bei dieser Temperatur weniger behinderten Diffusion sein. Dennoch wird erwartet, dass die Ableitung nach 10,000 s abnimmt, da das Ende der Reaktion näher kommt.

Die Vernetzungszeit wird durch die Zeit festgelegt, bei welcher das Speichermodul den gleichen Wert aufweist wie das Verlustmodul, dem Gelpunkt. Der Gelpunkt entspricht dem Übergang von einer viskosen Flüssigkeit zu einem elastischen Festkörper [104]. Abb. 18 a) und b) zeigen die Entwicklung dieser Module für die Proben, welche nur am Rand (CP) der Luft ausgesetzt sind, beziehungsweise für die Proben, deren vollständige Oberfläche in Luftkontakt ist (PP). Durch den Vergleich der beiden Abb. 18 a) und b) ist es möglich, zu erkennen, dass bei einem Ansteigen der Temperatur für alle Proben kürzere Vernetzungszeiten erzielt werden. Dennoch weisen die Proben, deren vollständige Oberflächen in direktem Luftkontakt sind (PP), kürzere Vernetzungszeiten auf als die Proben, die nur am Rand (CP) mit Luft in Kontakt sind. Diese Ergebnisse stimmen mit den in der Ent-

wicklung der gemessenen Ableitungen der komplexen Viskosität beobachteten Tendenzen überein. Tabelle 7 fasst die erhaltenen Vernetzungszeiten zusammen.

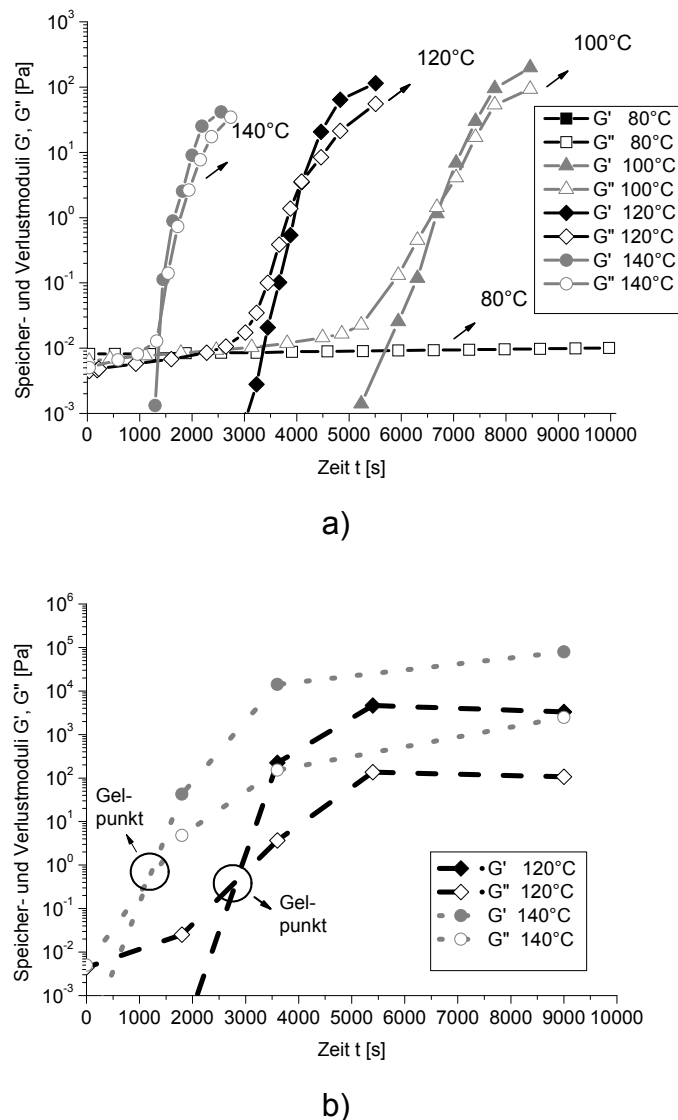


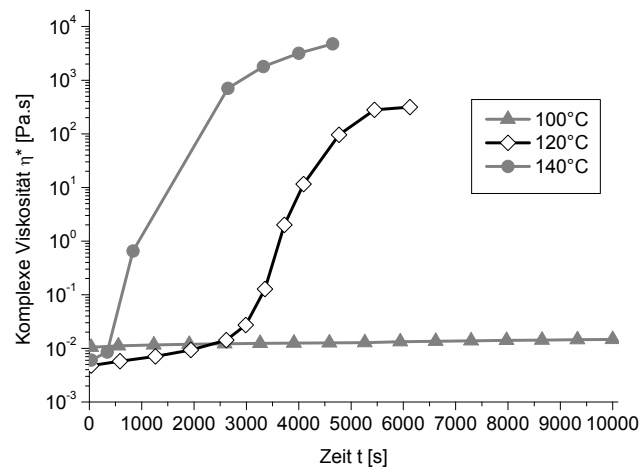
Abb. 18: Dynamische Moduln der Proben aus Ceraset PURS® während der Vernetzung bei verschiedenen Temperaturen: a) Proben nur mit Luftkontakt am Rand (CP), b) Proben, deren ganze Oberflächen mit der Luft in Kontakt waren (PP)

Tabelle 7: Vernetzungszeit erhalten für die Proben aus Ceraset PURS® mit den verschiedenen Messeinrichtungen: CP und PP

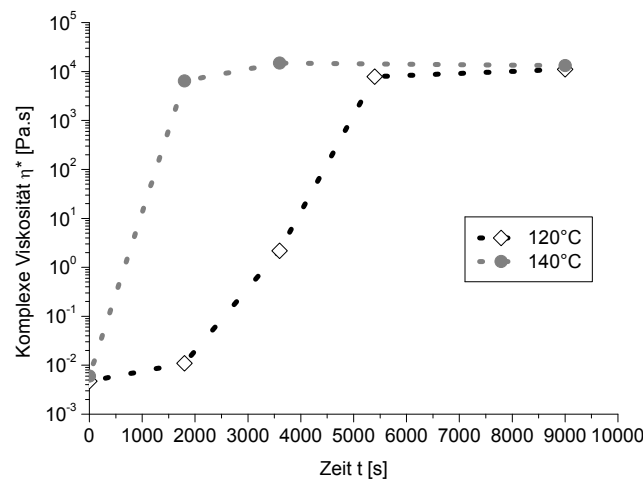
Temperatur [°C]	Vernetzungszeit für die Proben, welche nur am Rand der Luft ausgesetzt sind (CP) [s]	Vernetzungszeit für die Proben, deren vollständige Oberfläche in Luftkontakt ist (PP) [s]
100	~6,500	NA
120	~4,000	~3,000
140	~1,500	~1,000

Das kommerziell erhältliche Polysilazan *Ceraset HTT1800*® wird mit der gleichen Methodik untersucht, einige Proben nur am Rand der Luft auszusetzen (CP), während andere auf der vollständigen Oberfläche Luftkontakt haben (PP). In Abb. 19 kann man beobachten, dass dieser Werkstoff die gleichen Tendenzen aufweist wie das *Ceraset PURS*®. Bei Verwendung von höheren Temperaturen wird das Maximum der Viskosität in kürzerer Zeit erreicht. Des Weiteren wiesen die gemessenen Viskositäten, welche für die Werkstoffe erhalten wurden, deren vollständige Oberfläche mit der Luft in Kontakt war (PP-Geometrie), geringfügig höhere Viskositäten auf als diejenigen, welche nur am Rand in Kontakt waren. Dennoch besteht der Hauptunterschied zwischen den getesteten Proben darin, dass *Ceraset PURS*® bei Temperaturen über 100 °C eine Vernetzungsreaktion aufweist, wohingegen *Ceraset HTT1800*® dieses Verhalten nur oberhalb von 120 °C zeigt.

Wie im Fall von *Ceraset PURS*® wurde die Ableitung der komplexen Viskosität nach der Zeit berechnet, um mehr Informationen über die Entwicklung der Vernetzung zu erhalten. Die für die Proben erhaltenen Ergebnisse, welche nur am Rand in Luftkontakt sind (CP), und die, deren vollständige Oberfläche der Luft ausgesetzt ist (PP), sind in Abb. 20 a) beziehungsweise b) dargestellt. Wie bei *Ceraset PURS*® hängt das Verhalten der Proben von der Menge des Werkstoffs ab, welche in Luftkontakt ist. Dennoch zeigt sich, dass die Ableitungen für die *Ceraset HTT1800*®-Proben mit Luftkontakt am Rand ein von den entsprechenden Proben von *Ceraset PURS*® unterschiedliches Verhalten aufweisen. Nur die bei 120 °C vernetzte Probe weist innerhalb der gemessenen Zeit die Form einer Spitze (Anstieg und Abfall des Ableitungswertes) auf, wohingegen die bei 140 °C ausgehärtete ein Maximum, aber keinen weiteren Abfall, zeigt. Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die bei 140 °C gemessene *Ceraset HTT1800*®-Probe noch eine Vernetzungsreaktion durchläuft, wohingegen die bei 120 °C gemessene nicht weiter reagiert. Dieses Verhalten könnte eine Folge der Unterschiede in der Diffusion bei diesen Temperaturen sein. Es scheint, dass für die Luft bei 140 °C genug Energie verfügbar ist, um weiterhin innerhalb der Probe zu diffundieren. Jedoch könnte dies auch das Ergebnis einer thermisch aktivierten Vernetzung infolge der höheren Energiemenge sein, die bei dieser Temperatur verfügbar ist.



a)

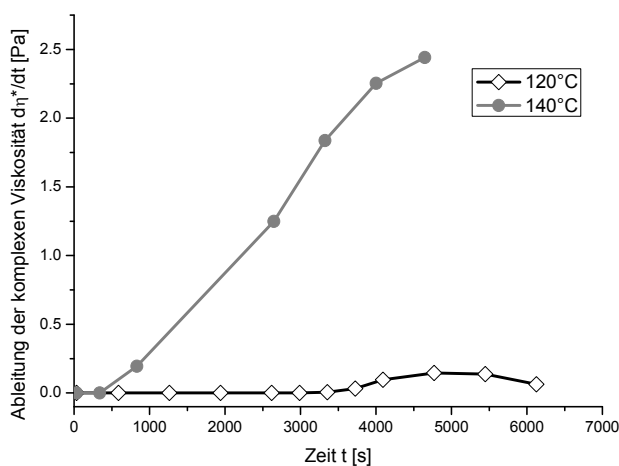


b)

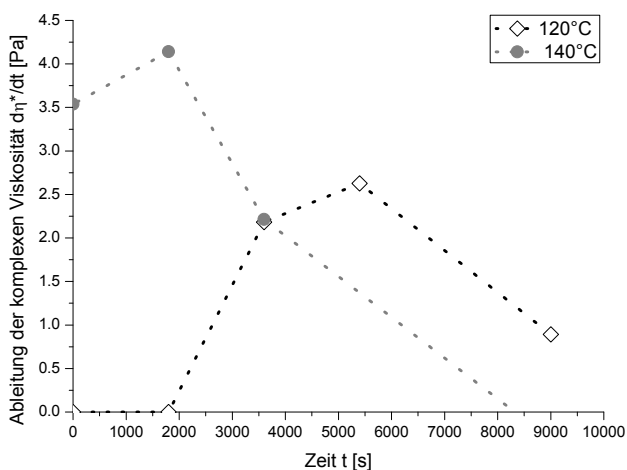
Abb. 19: Komplexe Viskosität der Proben aus Ceraset HTT1800® während der Vernetzung bei verschiedenen Temperaturen: a) Proben nur mit Luftkontakt am Rand (CP), b) Proben, deren ganze Oberflächen mit der Luft in Kontakt waren (PP)

Indem man die erzielten Ergebnisse für die *Ceraset HTT1800®*-Proben, welche auf verschiedene Arten der Luft ausgesetzt wurden, miteinander vergleicht, ist es möglich, weitere Informationen über die Entwicklung der Vernetzungsreaktion zu erhalten. Für den Vernetzungsprozess, der bei 120 °C abläuft, weisen die Proben mit Luftkontakt am Rand und die, deren vollständige Oberfläche der Luft ausgesetzt ist, das Maximum der Ableitung der komplexen Viskosität zu ähnlicheren Zeiten (ungefähr 5,000 s) auf als die entsprechenden *Ceraset PURS®*-Proben. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis darauf, dass in beiden

HTT1800®-Proben, der einen mit Luftkontakt am Rand und der anderen, deren vollständige Oberfläche Luftkontakt hatte, die Vernetzung nahezu mit der gleichen Rate stattfindet. Jedoch weist das abgeleitete Maximum für die Probe, deren vollständige Oberfläche Luftkontakt hat, einen höheren Wert auf, da die Vernetzung in der Probe einheitlicher abläuft. Dieses Verhalten stimmt mit den für die *Ceraset PURS®*-Proben erhaltenen Ergebnissen überein. Außerdem zeigt dieses Ergebnis auf, dass der Vernetzungsprozess von *Ceraset PURS®* mehr dazu neigt, durch die Luft beeinflusst zu werden, als derjenige von *Ceraset HTT1800®*.



a)



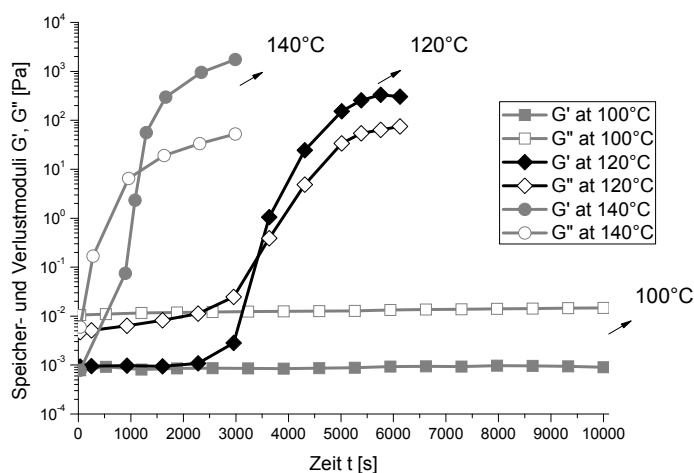
b)

Abb. 20: Ableitung der komplexen Viskosität nach der Zeit erhalten für die Proben aus Ceraset HTT1800®: a) Proben nur mit Luftkontakt am Rand (CP), b) Proben, deren ganze Oberflächen mit der Luft in Kontakt waren (PP)

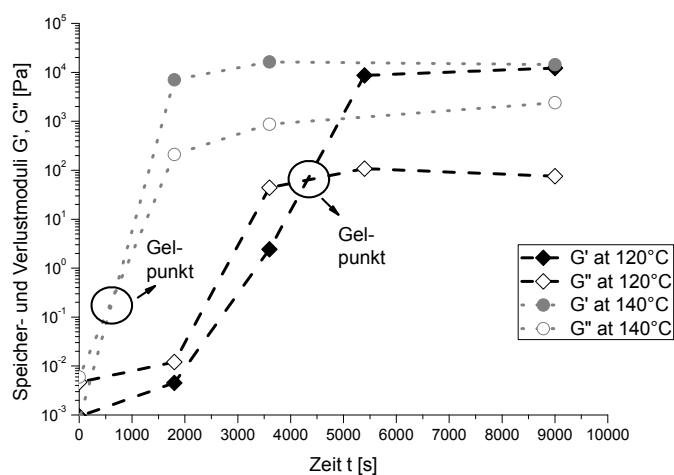
Andererseits weisen die bei 140 °C vernetzten *Ceraset HTT1800*®-Proben stärkere Unterschiede in ihrer Ableitung der komplexen Viskosität auf als die bei 120 °C vernetzten. Die bei 140 °C vernetzten Proben mit mehr Luftkontakt (PP) erreichen ihren maximalen Wert in einer kürzeren Zeit (1,500 s), während die mit einer kleineren der Luft ausgesetzten Oberfläche (CP) eine längere Zeit (5,000 s) benötigen. Dies könnte eine Folge der besseren Diffusion der Luftkomponenten bei höheren Temperaturen sein. Weil es bei 140 °C mehr verfügbare Energie für die Diffusion gibt, kann die Vernetzung schneller ablaufen und die Entwicklung kann sich über eine längere Zeit fortsetzen.

Die *Ceraset PURS*®- und die *Ceraset HTT1800*®-Proben weisen einen anderen wichtigen Unterschied in ihren Ableitungen der komplexen Viskosität für die zwei Luftexpositionen auf. Die *Ceraset PURS*®-Proben weisen zwischen den Proben, welche nur am Rand Luftkontakt haben, und denen, deren vollständige Oberfläche der Luft ausgesetzt ist, höhere Unterschiede in den Ableitungsgrößen auf als die entsprechenden *Ceraset HTT1800*®-Proben, insbesondere bei 140 °C. Dieses Ergebnis liefert einen weiteren Hinweis darauf, dass der Vernetzungsprozess der *Ceraset PURS*®-Proben dazu neigt, mehr dem Einfluss durch die Luft zu unterliegen, als der bei den *Ceraset HTT1800*®-Proben ablaufende.

Die Vernetzungszeiten werden, wie im Fall von *Ceraset PURS*, anhand der Zeiten bestimmt, zu denen beide dynamischen Module (G' , G'') den gleichen Wert aufweisen (Gelpunkt). Abb. 21 a) und b) zeigen die Entwicklung dieser Module während des Vernetzungsprozesses bei unterschiedlichen Temperaturen für die Proben, welche nur am Rand Luftkontakt ausgesetzt waren, beziehungsweise denen, deren vollständige Oberfläche der Luft ausgesetzt war. Tabelle 8 fasst die Aushärtungszeiten zusammen.



a)



b)

Abb. 21: Dynamische Moduln der Proben aus Ceraset HTT1800® während der Vernetzung bei verschiedenen Temperaturen: a) Proben nur mit Luftkontakt am Rand (CP), b) Proben, deren ganze Oberflächen mit der Luft in Kontakt waren (PP)

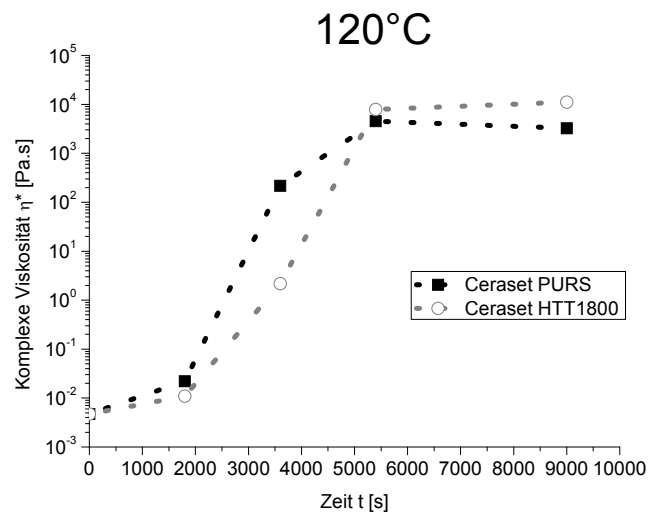
Tabelle 8: Vernetzungszeit erhalten für die Proben aus Ceraset HTT1800® mit den verschiedenen Messeinrichtungen: CP und PP

Temperatur [°C]	Vernetzungszeit für die Proben, welche nur am Rand der Luft ausgesetzt sind (CP) [s]	Vernetzungszeit für die Proben, deren vollständige Oberfläche in Luftkontakt ist (PP) [s]
120	~3,500	~3,900
140	~1,200	~700

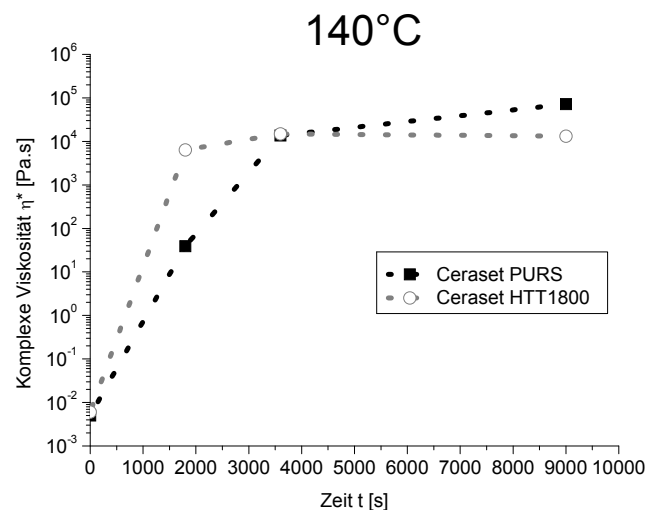
Wie aus Tabelle 8 und Abb. 21 a) und b) hervorgeht, weichen die Vernetzungszeiten in den Prozeduren für die *Ceraset HTT1800®*-Proben nicht so sehr ab wie im Fall von *Ceraset PURS®*. Dieses Verhalten ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die *Ceraset PURS®*-Vernetzung mehr dem Einfluss durch die Luft unterliegt als die von *Ceraset HTT1800®*.

Abb. 22 a) und b) zeigen einen Vergleich zwischen den Entwicklungen der komplexen Viskosität der *Ceraset PURS®*- und *Ceraset HTT1800®*-Proben, deren vollständige Oberfläche während der Vernetzung bei 120 °C beziehungsweise 140 °C der Luft ausgesetzt ist. Beim Aushärten bei 120 °C weist *Ceraset PURS®* höhere Werte auf, bis beide Werkstoffe den gleichen Höchstwert erreichen. Weiteres Aufheizen führt nicht zu Änderungen in der Viskosität. Andererseits weist *Ceraset HTT1800®* beim Vernetzen bei 140 °C höhere Werte auf. Diese Tendenz könnte eine Folge der Unterschiede in der Diffusion bei verschiedenen Temperaturen in den vernetzten *Ceraset PURS®*- und den *Ceraset HTT1800®*- Proben sein.

Wie oben erwähnt ist beobachtet worden, dass *Ceraset PURS®* oberhalb von 100 °C zu vernetzen beginnt; dies wird als ein Hinweis auf eine höhere Reaktivität dieses Materials mit den Luftkomponenten angesehen. Angesichts dieser Eigenschaft könnte man erwarten, dass dieser Werkstoff seine Viskosität schneller erhöht als *Ceraset HTT1800®* bei 120 °C und 140 °C. Jedoch liefern die Ergebnisse für die erhaltene Ableitung der komplexen Viskosität der *Ceraset HTT1800®*-Proben den Hinweis, dass die Luftkomponenten bei 140 °C noch fähig sind, in den vernetzten Proben zu diffundieren, was so zur Fortsetzung der Aushärtungsreaktion führt. Diese bessere Diffusion in der *Ceraset HTT1800®*-Probe bei 140 °C erzeugt höhere Werte bei der komplexen Viskosität als die für die *Ceraset PURS®*, da sie einen höheren Vernetzungsgrad ermöglicht.



a)

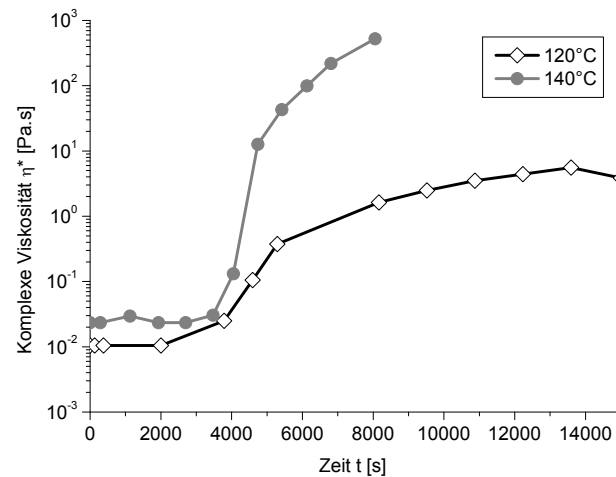


b)

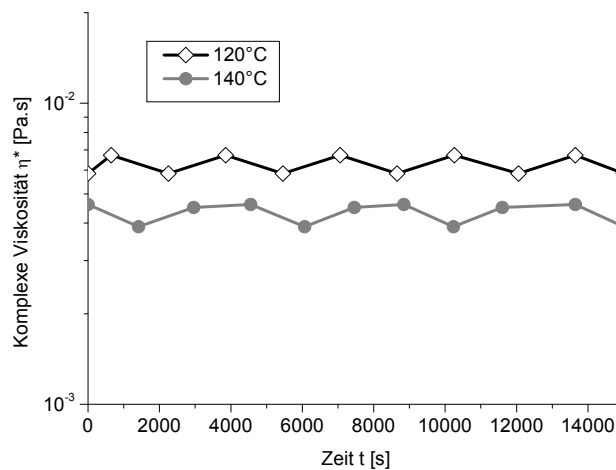
Abb. 22: Vergleich der komplexen Viskosität erhalten für die Proben aus Ceraset PURS® und Ceraset HTT1800®, deren ganze Oberflächen während der Vernetzung mit der Luft in Kontakt waren (PP), bei verschiedenen Temperaturen: a) 120°C, b) 140°C

Die mit der Couette-Messeinrichtung (kleine Probenoberfläche mit der Luftatmosphäre in Kontakt) durchgeführten Messungen stimmen mit den für die Kegel-Platte- und Platte-Platte-Fälle beobachteten Tendenzen überein. Abb. 23 a) und b) zeigen die für die Ceraset PURS®-Proben erzielten Ergebnisse mit (keine Diffusion der Luftkomponenten ins Material) beziehungsweise ohne (Diffusion der Luftkomponenten ins Material möglich) eine Silikonöldichtung [135]. Es kann festgestellt werden, dass keine der mit dem Silikonöl isolierten Proben irgendeine Veränderung in ihren rheologischen Eigenschaften während der Zeitabtastungen

zeigt. Andererseits zeigten die Proben mit Luftkontakt (die nicht abgedichteten), dass die Vernetzung gemäß den Tendenzen ablief, die in den Messungen beobachtet werden, bei denen die Probe in CP- und PP-Konfigurationen der Luft ausgesetzt ist. Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass die Luftatmosphäre die Entwicklung der Vernetzungsreaktion von *Ceraset PURS®* beeinflusst.



a)

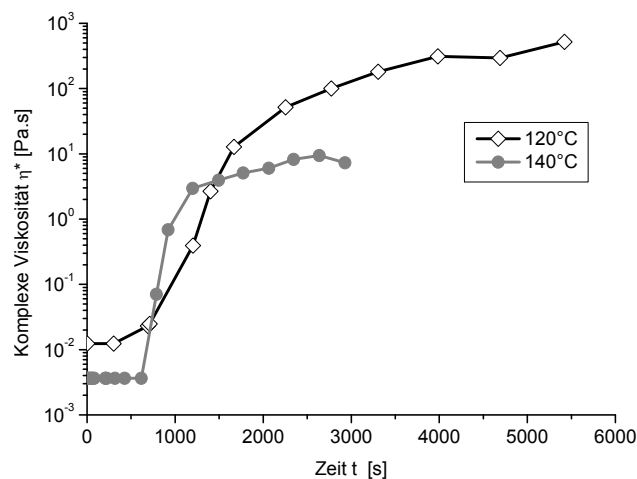


b)

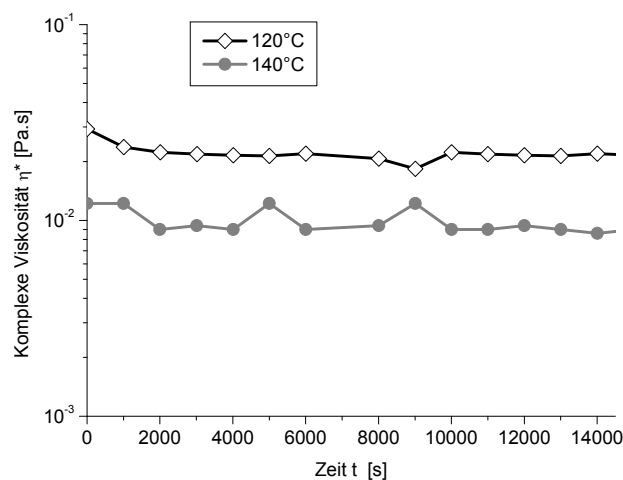
Abb. 23: Komplexe Viskosität erhalten mit der Couette-Messeinrichtung für die Proben aus *Ceraset PURS®* während der Vernetzung bei verschiedenen Temperaturen: a) ohne Silikonölabdichtung, b) mit Silikonölabdichtung.

Andererseits können in Abb. 24 a) und b) die für die rheologischen Eigenschaften von *Ceraset HTT1800®* erzielten Ergebnisse mit beziehungsweise ohne

Silikonölisolierung beobachtet werden. In dieser Abb. zeigt sich, dass *Ceraset HTT1800®* die gleichen Tendenzen aufweist wie *Ceraset PURS®*. Im einzigen Fall, in dem eine Vernetzungsreaktion festgestellt wird, ist die Probe ohne Silikonöldichtung und daher der Luft ausgesetzt. Jedoch zeigt dieses Ergebnis auch auf, dass die für *Ceraset HTT1800®* bei 140 °C beobachtete höhere komplexe Viskosität in Bezug auf *Ceraset PURS®* für die Proben, deren vollständige Oberfläche in Luftkontakt ist, eine Folge einer besseren Diffusion der Luftkomponenten und nicht einer thermisch aktivierten Vernetzungsreaktion ist. Da bei der isolierten *Ceraset HTT1800®*-Probe bei 140 °C keine Reaktion festgestellt wird, muss die Möglichkeit einer thermisch aktivierten Aushärtungsreaktion verworfen werden.



a)



b)

Abb. 24: Komplexe Viskosität erhalten mit der Couette-Messeinrichtung für die Proben aus *Ceraset HTT1800®* während der Vernetzung bei verschiedenen Temperaturen: a) ohne Silikonölabdichtung, b) mit Silikonölabdichtung.

Abb. 25 a) und b) zeigen die für beide, *Ceraset PURS*® und *Ceraset HTT1800*®, im ersten Aufheizschritt unter Stickstoff- beziehungsweise Sauerstoffatmosphäre erzielten Ergebnisse der DSC-Untersuchungen. In Abb. 25 a) zeigt sich, dass unter Inertatmosphäre im Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C kein exothermer Prozess (Vernetzungsreaktion) für eines der Polysilazane festgestellt werden kann. Dieses Verhalten stimmt mit den für die rheologischen Eigenschaften beider Werkstoffe erzielten Ergebnissen überein. Weiterhin kann in Abb. 25 b) beobachtet werden, dass ein exothermer Prozess stattfindet. Jedoch läuft dieser Prozess bei höheren Temperaturen als 140 °C, oberhalb von den für die rheologische Charakterisierung verwendeten, ab. Dennoch zeigt dieses Verhalten auf, dass der in der Luft präsente Sauerstoff die Änderungen der rheologischen Eigenschaften von *Ceraset PURS*® und *Ceraset HTT1800*® bei den untersuchten Temperaturen (120 °C und 140 °C) nicht beeinflusst. Des Weiteren liefert dies den Beweis, dass die Luftfeuchtigkeit der Einflussfaktor für die rheologischen Eigenschaften sein kann, da der in den DSC-Untersuchungen verwendete Sauerstoff keine Feuchtigkeit aufweist. Um den Effekt der Luftfeuchtigkeit auf das Vernetzungsverhalten der beiden Polysilazane zu verdeutlichen, werden ex situ FTIR-spektroskopische Messungen für bei Temperaturen von 120 °C und 140 °C unter Inert- und Luftatmosphäre ausgehärteten Proben durchgeführt.

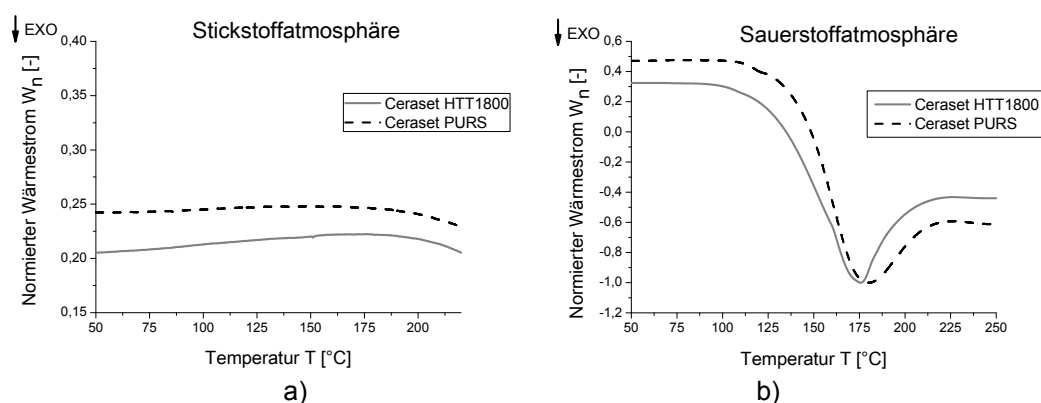


Abb. 25: Vergleich der DSC-Thermogramme erhalten für die Proben aus *Ceraset PURS*® und *Ceraset HTT1800*®: a) unter Stickstoffatmosphäre b), unter Sauerstoffatmosphäre.

Abb. 26 und 27 zeigen die Spektren für Proben von *Ceraset HTT1800®*, welche mit unterschiedlichen Zeiten unter Argon- beziehungsweise Luftatmosphäre auf 120 °C und 140 °C aufgeheizt werden. In beiden Abbildungen zeigt sich, dass die unter Inertatmosphäre aufgeheizten Proben keine Änderung gegenüber dem unbehandelten *HTT1800®* erfahren. Jedoch zeigt sich bei Aufheizen der Proben unter Luftatmosphäre ein neues Band um 764 cm⁻¹, insbesondere bei 140 °C nach 5,400 s. Dieses Band entspricht der Anwesenheit von Siloxaneinheiten (-Si-O-).

Die Ergebnisse für die IR-Spektroskopie-Charakterisierung der bei unterschiedlichen Zeiten unter Argon- und Luftatmosphäre bei 120 °C und 140 °C aufgeheizten *Ceraset PURS®*-Proben sind in Abb. 28 beziehungsweise Abb. 29 dargestellt. Es können die gleichen Tendenzen wie im Fall von *Ceraset HTT1800®* festgestellt werden: keine Änderungen hinsichtlich des unbehandelten Polymers unter Inertatmosphäre und der Anwesenheit des Siloxanbandes beim Aufheizen unter Luftatmosphäre.

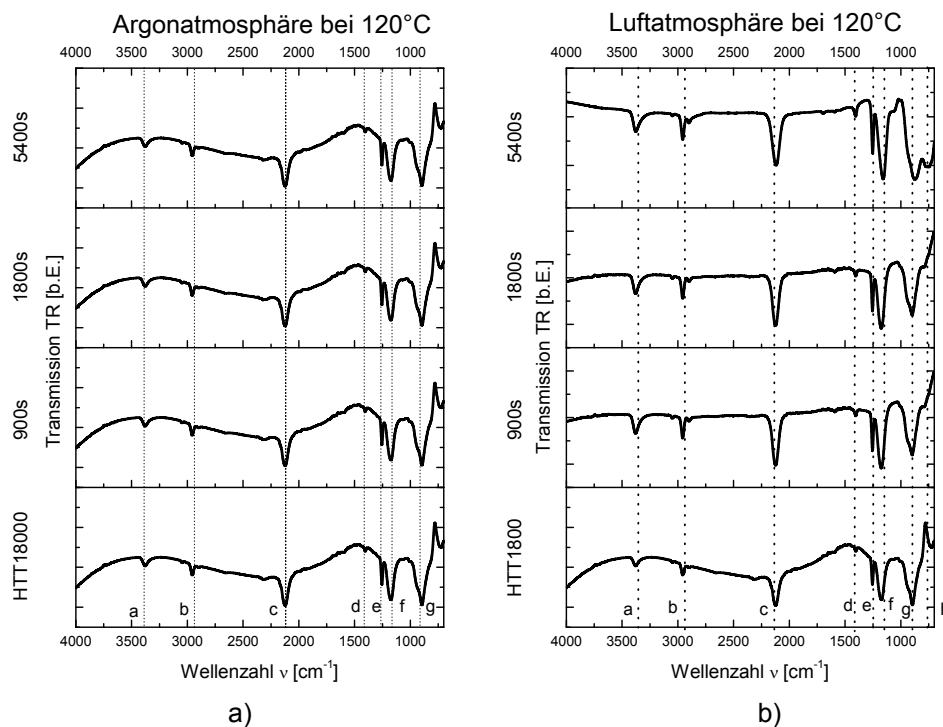


Abb. 26: FT-IR-Spektren aufgenommen für Proben aus *Ceraset HTT1800®* während der Vernetzung bei 120 °C: a) unter Argonatmosphäre, b) unter Sauerstoffatmosphäre (a = N-H, b = C-H, c = Si-H, d = C-H, e = Si-CH₃, f = Si₂-N-H, g = Si-CH₃, h = Si-O-Si).

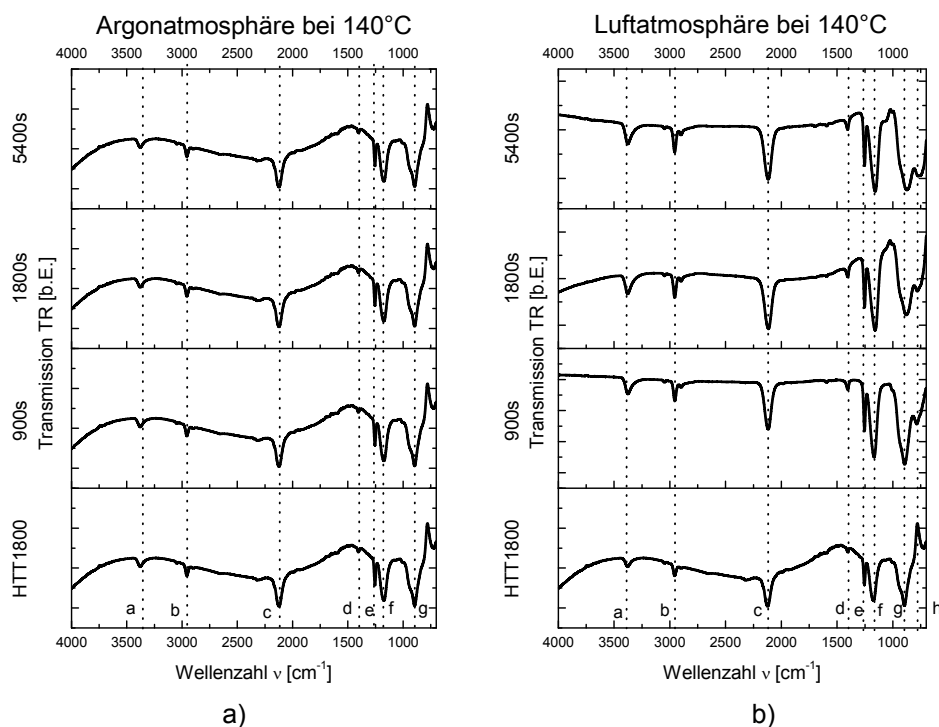


Abb. 27: FT-IR-Spektren aufgenommen für Proben aus Ceraset HTT1800® während der Vernetzung bei 140 °C: a) unter Argonatmosphäre, b) unter Sauerstoffatmosphäre (a = N-H, b = C-H, c = Si-H, d = C-H, e = Si-CH₃, f = Si₂-N-H, g = Si-CH₃, h = Si-O-Si).

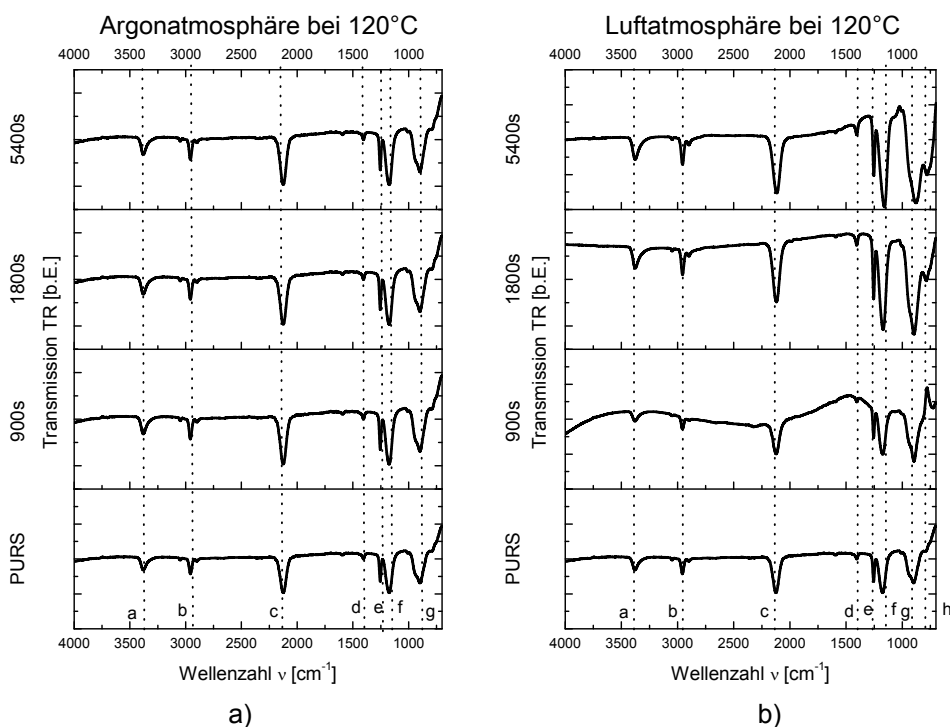


Abb. 28: FT-IR-Spektren aufgenommen für Proben aus Ceraset PURS® während der Vernetzung bei 120 °C: a) unter Argonatmosphäre, b) unter Sauerstoffatmosphäre (a = N-H, b = C-H, c = Si-H, d = C-H, e = Si-CH₃, f = Si₂-N-H, g = Si-CH₃, h = Si-O-Si).

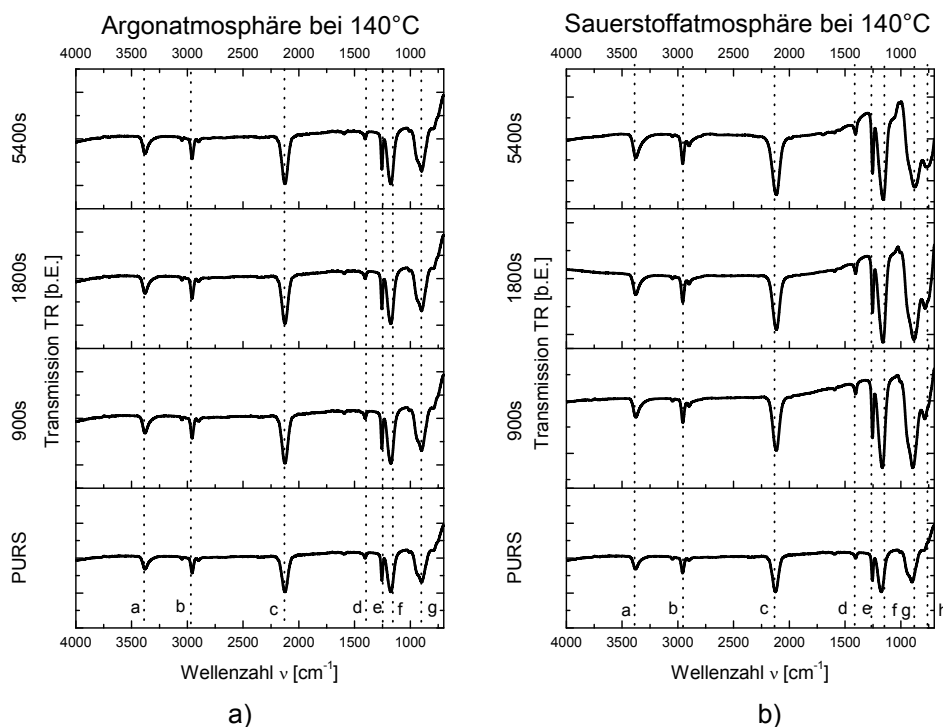
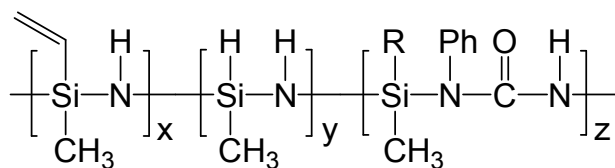


Abb. 29: FT-IR-Spektren aufgenommen für Proben aus Ceraset PURS® während der Vernetzung bei 140 °C: a) unter Argonatmosphäre, b) unter Sauerstoffatmosphäre (a = N-H, b = C-H, c = Si-H, d = C-H, e = Si-CH₃, f = Si₂-N-H, g = Si-CH₃, h = Si-O-Si).

Die IR-Spektren der wärmebehandelten Proben beider Polysilazane weisen darauf hin, dass Hydrolyse- und Polykondensationsreaktionen stattfinden. Somit reagiert Wasser mit der Silicium-Stickstoff-Verbindung, um Silanolgruppen zu bilden. Diese Silanole kondensieren zu Siloxaneinheiten, die folglich zu einem Ansteigen des Vernetzungsgrads der Polysilazane (siehe Schema 4b)) führen. Jedoch wird *HTT1800®* nur dem Reaktionspfad b) unterzogen, wohingegen *Ceraset PURS®* zusätzlich, wie in Schema 4c) beschrieben, reagieren kann. Die rheologischen Untersuchungen zeigen auf, dass die hydrolytische Eliminierung von 1-Phenylharnstoff vermutlich bei niedrigeren Temperaturen abläuft als die Aufspaltung von Si-N-Verbindungen im Fall von Wasserstoff- oder Vinylsubstitution bei Silikon.



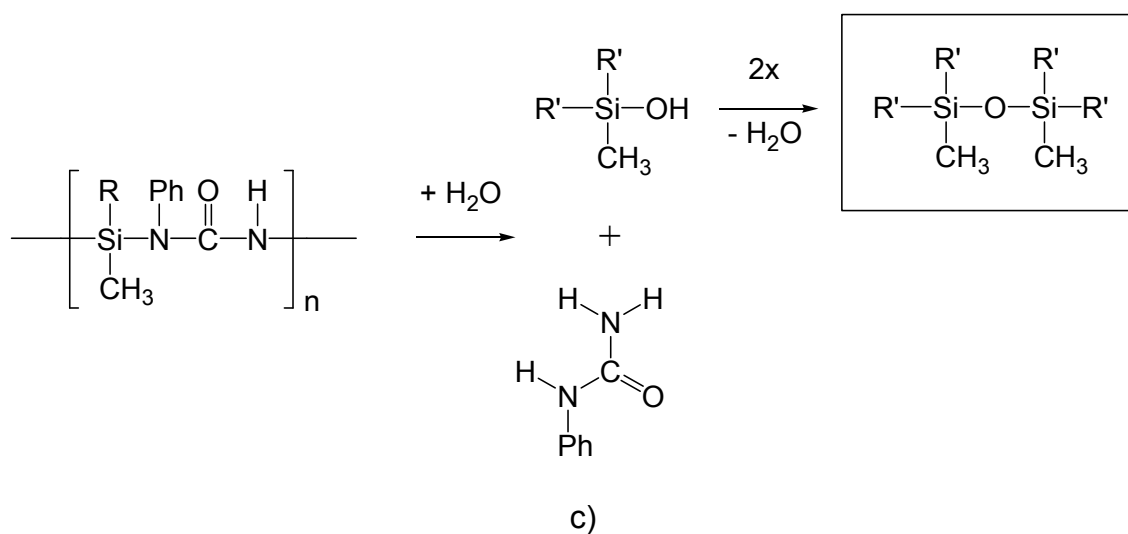
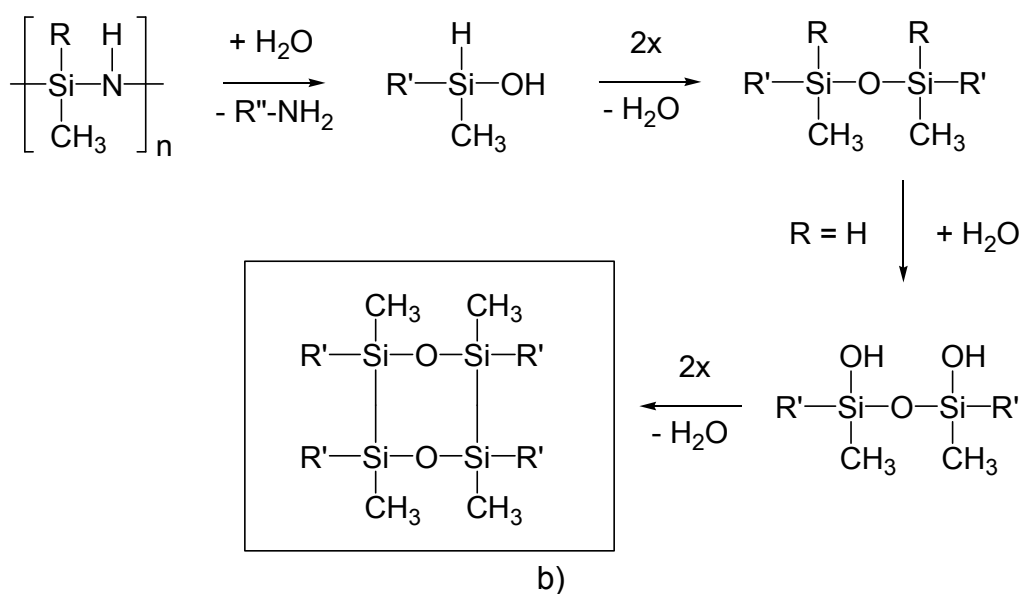
Ceraset HTT1800 : $x = 0.2, y = 0.8, z = 0$

Ceraset PURS : $x = 0.2, y = 0.75-0.79, z = 0.01-0.05$

$\text{R} = \text{H}, -\text{CH}=\text{CH}_2$

$\text{R}', \text{R}'' = \text{Oligomerfragmente}$

a)



Schema 4: Hydrolyse und weitere Polykondensation beobachtet in den untersuchten Polysilazanen: a) ursprüngliche Polysilazane, b) Polykondensation bei HTT1800® (einzige Reaktion), c) zusätzliche Hydrolyse bei Ceraset PURS®.

Weil die Vernetzung der beiden Polysilazane unter Inertatmosphäre durchgeführt werden muss, um ein homogenes Produkt zu erhalten und die Polysilazanstruktur zu behalten, ist dieser Lösungsansatz nicht wirtschaftlich und erfüllt nicht das Anforderungsprofil. Bei einer Vernetzung unter Luftatmosphäre wird das Material an der Oberfläche mit der Luftfeuchtigkeit reagieren (Hydrolyse), sodass sich die Eigenschaften des Materials in der Mitte und desjenige an der Oberfläche stark voneinander unterscheiden werden. Obwohl die Vernetzung unter Argon oder Stickstoff durchgeführt werden könnte, wird die Wirtschaftlichkeit des Prozesses nicht verbessert, weil die weitere thermoplastische Verarbeitung auch unter Inertatmosphäre durchgeführt werden muss. Bei einer thermoplastischen Verarbeitung unter Luftatmosphäre werden die Polysilazane in einer Umgebung mit Luftfeuchtigkeit wieder aufgewärmt, somit die Oberfläche der Schmelze hydrolysiert und ein unhomogenes Produkt erhalten wird. Deswegen wird dieser Lösungsansatz nicht weiter verfolgt.

3.2 Si-basierte Polyimide

3.2.1 Synthese Si-basierter Polyimide

Folgende Monomere wurden synthetisiert: Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan; Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan; 1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenylidisiloxan; 1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenylidisiloxan; 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenylidisiloxan, und 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenylidisiloxan. Tabelle 9 zeigt die in dieser Arbeit angewendete Bezeichnung für jedes Monomer. Außerdem sind diese Monomere in Abb. 30 zusammengestellt.

Tabelle 9: Bezeichnung der synthetisierten Monomere

Monomer	Bezeichnung
Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan	p-Monsil
Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan	m-Monsil
1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenylidisiloxan	p-Monsilox
1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenylidisiloxan	m-Monsilox
1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenylidisiloxan	p-Monleiter
1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenylidisiloxan	m-Monleiter

Als Ausgangssubstanzen für die Synthese der Monomere wurden Bromanilin (p- oder m-Isomer) und ein Organylhalogensilan (Dichlordiphenylsilan oder Trichlorphenylsilan) oder ein halogensubstituiertes Disiloxan (1,3-Dichlorotetraphenylidisiloxan) eingesetzt. Abb. 31 zeigt diese Ausgangssubstanzen.

Im ersten Schritt wurde die Aminogruppe des Bromanilins mittels einer Reaktion mit Tertbutyldicarbonat (Boc_2O) geschützt. Das Produkt dieser Reaktion fiel aus und wird mit Wasser gewaschen. Das modifizierte Bromanilin wird mit Hilfe von Butyllithium fünf Stunden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ lithiiert und anschließend mit dem halogensubstituierten Silan oder Disiloxan fünf Stunden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Beide Reaktionen werden in Inertatmosphäre mittels der Schlenktechnik durchgeführt. Nach diesen Reaktionen wird das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen.

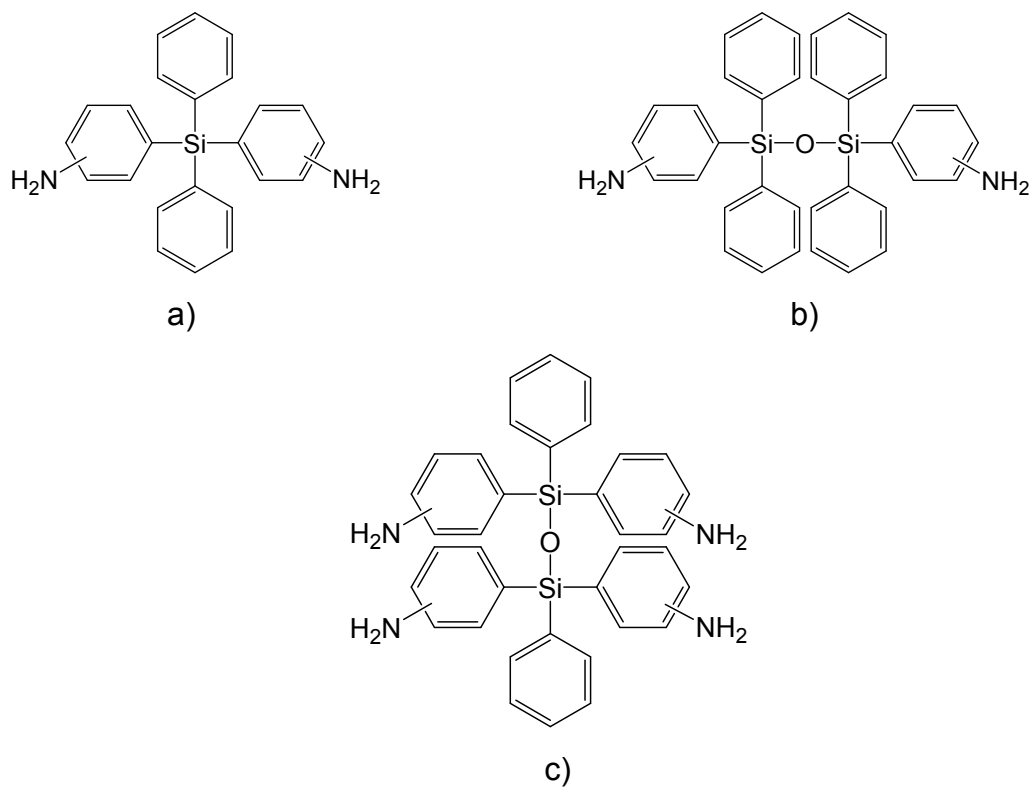


Abb. 30: Synthetisierte Monomere: A) *p*-Monsil und *m*-Monsil, B) *p*-Monsilox und *m*-Monsilox, C) *p*-Monleiter und *m*-Monleiter

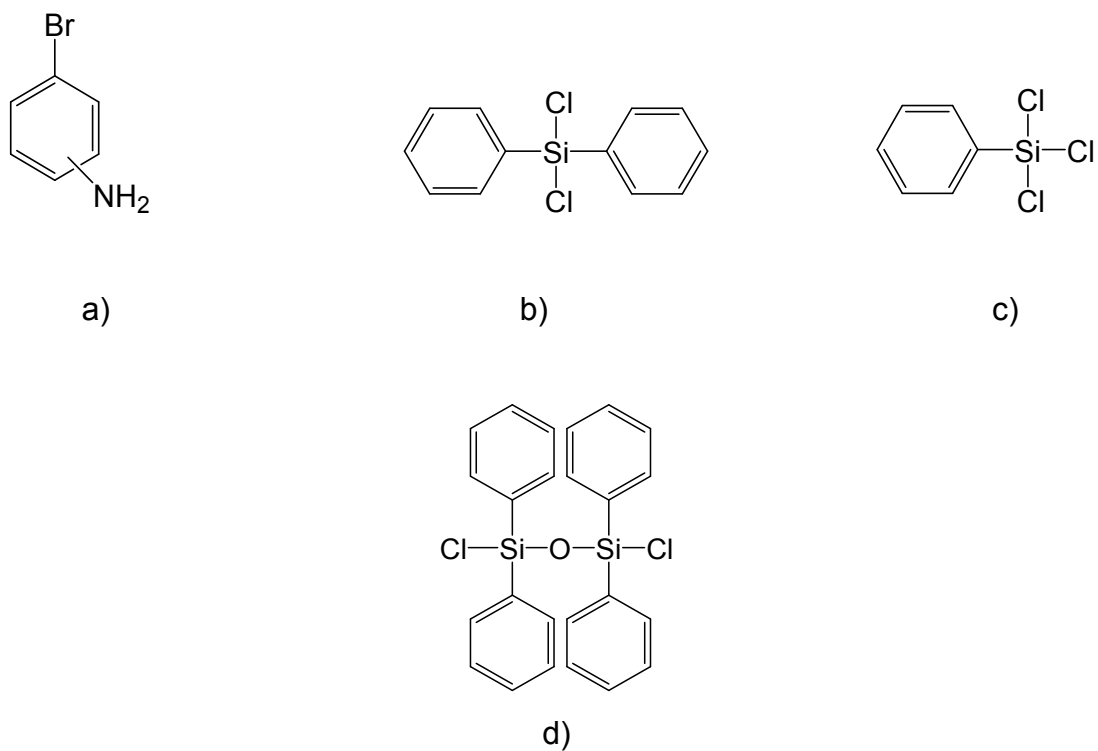


Abb. 31: Angewendete Ausgangssubstanzen: a) *p*- und *m*-Bromanilin, b) Dichlordiphenylsilan, c) Trichlorphenylsilan und d) 1,3-Dichlorotetraphenyldisiloxan

Im vierten Schritt wird die Schutzgruppe mittels einer Reaktion mit Trifluoressigsäure entfernt. Als Lösemittel wird Toluol benutzt. Die Reaktion dauert 3 Stunden und wird bei RT durchgeführt. Danach wird das Lösemittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen.

Das erhaltene Monomer wird mit einem Tetracarboxyldianhydrid in einem polaren Lösemittel (Dimethylacetamid) für 24 Stunden umgesetzt, um eine Polyamidsäure zu erhalten. Als Tetracarboxyldianhydride werden Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2,4,5-dianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid eingesetzt. Diese Verbindungen sind in Abb. 32 zusammengestellt und Tabelle 10 zeigt die in dieser Arbeit angewendete Bezeichnung für jedes von diesen Dianhydriden. Eine anschließende thermische Behandlung der Dimethylacetamid-Lösung der Polyamidsäure (150 °C, 12 Stunden) lieferte das Silicium-basierte Polyimid.

Tabelle 10: Bezeichnung der eingesetzten Dianhydride

Monomer	Bezeichnung
Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2,4,5-dianhydrid	Pyromelliticdianhydrid
3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid	Phenodianhydrid
4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid	Oxydianhydrid

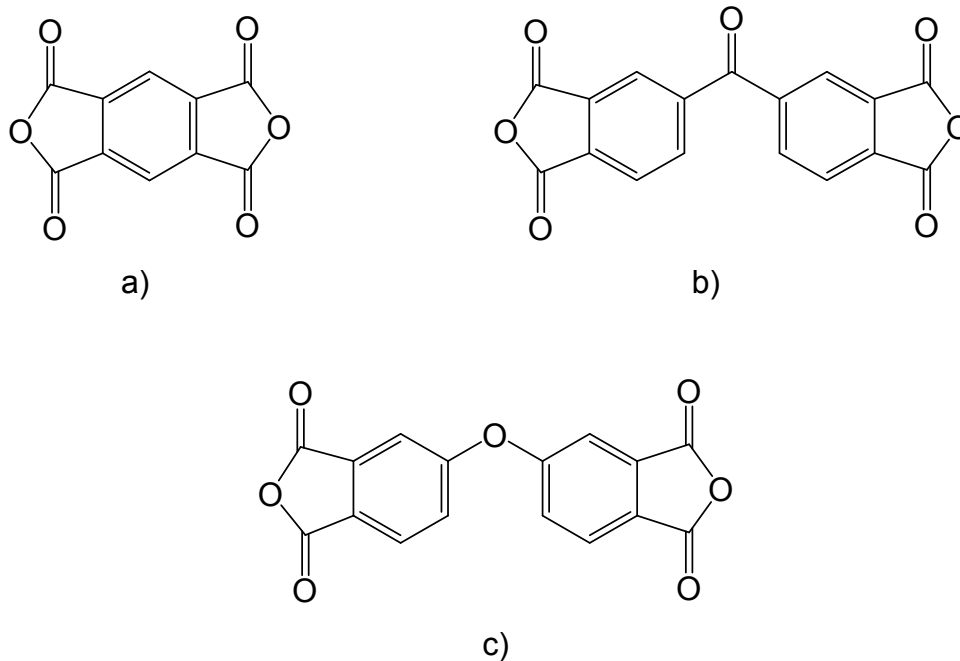
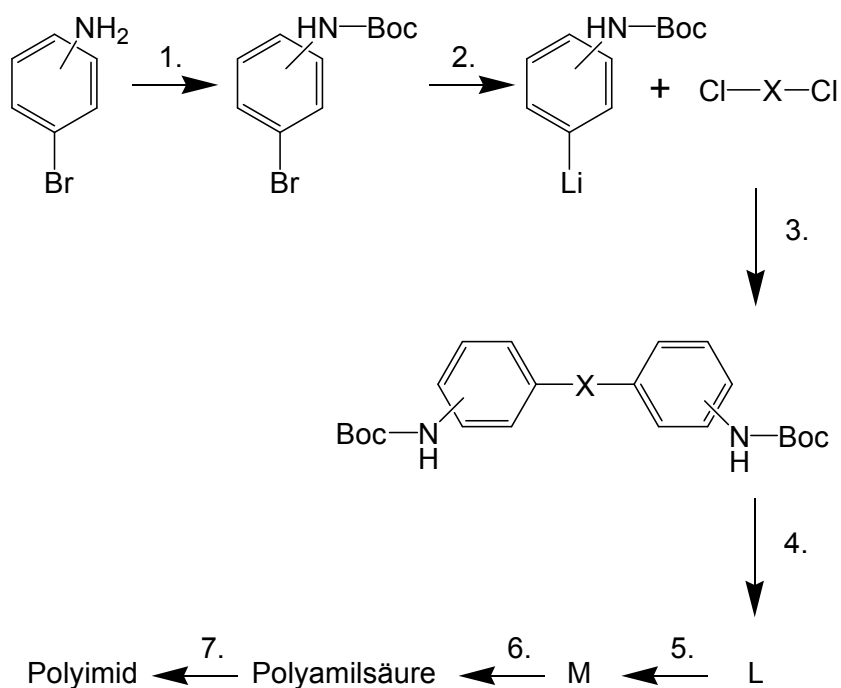


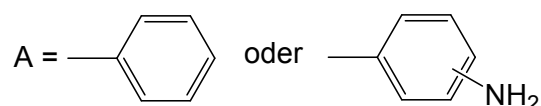
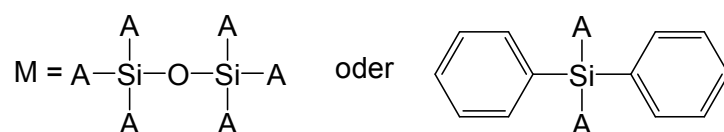
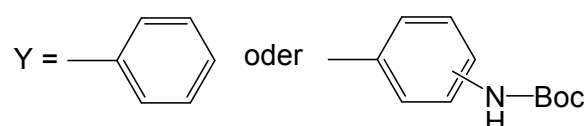
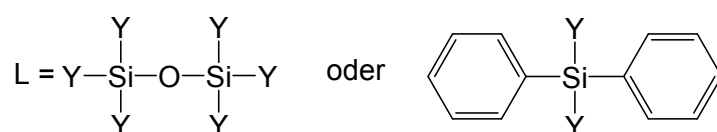
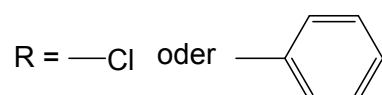
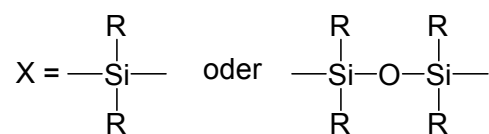
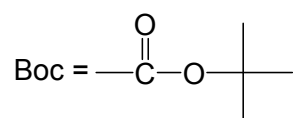
Abb. 32: *Eingesetzte Dianhydride: a) Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2,4,5-dianhydrid, b) 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und c) 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid.*

Schema 5 fasst die siebenstufige Synthesemethode zusammen:



Schema 5: *Zusammenfassung der entwickelten siebenstufigen Synthesemethode*

Fortsetzung Schema 5.



1. Boc₂O / H₂O / RT
2. BuLi / THF / Hexan / -80 °C
3. THF / Hexan / -80 °C
4. H₂O
5. TFA / Toluol / RT
6. DMac / RT
7. DMac / 150 °C

Tabellen 11 und 12 zeigen die in dieser Arbeit angewendete Bezeichnung für die Zwischenprodukte der Synthese bzw. für die synthetisierten Polymere.

Die komplette Sammlung der aufgenommenen Spektren der synthetisierten Zwischen- und Endprodukten ist im Anhang 1 dargestellt.

Tabelle 11: Bezeichnung der Zwischenprodukte der Synthese

Zwischenprodukt	Bezeichnung
tert-Butyl-N-(4-bromophenyl)carbamate	p-Bocanil
tert-Butyl-N-(3-bromophenyl)carbamate	m-Bocanil
Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl))silan	p-Bocsil
Diphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl))silan	m-Bocsil
1,3-Bis-(4-tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan	p-Bocsilox
1,3-Bis-(3-tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan	m-Bocsilox
Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan	p-Bocleitercl
Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan	m-Bocleitercl
1,1,3,3-Tetra(4-tert-butylcarbamate-N-yl)-1,3-diphenyldisiloxan	p-Bocleiter
1,1,3,3-Tetra(3-tert-butylcarbamate-N-yl)-1,3-diphenyldisiloxan	m-Bocleiter

Die erhaltenen Spektren weisen darauf hin, dass die Herstellung von p-Bocanil und m-Bocanil erfolgreich ist. Alle Spektren (IR und NMR) zeigen deutlich die Einbringung der Carbamatgruppe (Boc-Schutzgruppe) (Signale bei 1.37 ppm und 8.43 ppm in Abb. 33) in beiden Isomeren des Bromanilins. Die Integration der ^1H -NMR-Spektren entspricht der Anzahl von Wasserstoffatomen (Phenylring und Carbamatgruppe), die in den Verbindungen anwesend sind (siehe Abb. 33). Außerdem zeigen die ^1H -NMR-Spektren der beiden Isomere auch verschiedene chemische Verschiebungen für die Wasserstoffatome im Phenylring. Dieses Verhalten weist darauf hin, dass die räumliche Gestalt der Wasserstoffatome des Phenylringes in den beiden Verbindungen unterschiedlich ist. Dieses Ergebnis ist zu erwarten, da es sich um Isomere derselben Verbindung handelt.

Tabelle 12: Die im Rahmen dieser Arbeit angewendete Bezeichnung für die synthetisierten Polymere

Si-basiertes Di- bzw. Tetraamin	Dianhydrid	Bezeichnung
p-Monsil	Pyromelliticdianhydrid	p-Polsil
m-Monsil		m-Polsil
p-Monsil	Phenodianhydrid	p-Phenopolsil
m-Monsil		m-Phenopolsil
p-Monsil	Oxydianhydrid	p-Oxypolsil
m-Monsil		m-Oxypolsil
p-Monsilox	Pyromelliticdianhydrid	p-Polsilox
m-Monsilox		m-Polsilox
p-Monsilox	Phenodianhydrid	p-Phenopolsilox
m-Monsilox		m-Phenopolsilox
p-Monsilox	Oxydianhydrid	p-Oxypolsilox
m-Monsilox		o-Oxypolsilox
p-Monleiter	Pyromelliticdianhydrid	p-Pol-Leiter
m-Monleiter		m-Pol-Leiter
p-Monleiter	Phenodianhydrid	p-Phenopol-Leiter
m-Monleiter		m-Phenopol-Leiter
p-Monleiter	Oxydianhydrid	p-Oxypol-Leiter
m-Monleiter		m-Oxypol-Leiter

Ein anderer wichtiger Hinweis für den Reaktionserfolg ist die Erzeugung von Gas nach der Umsetzung des Diterbutyldicarbonats (d. h. das Reaktionsgemisch hat Blasen produziert, da ein Nebenprodukt der Reaktion CO_2 (ein Gas) ist.

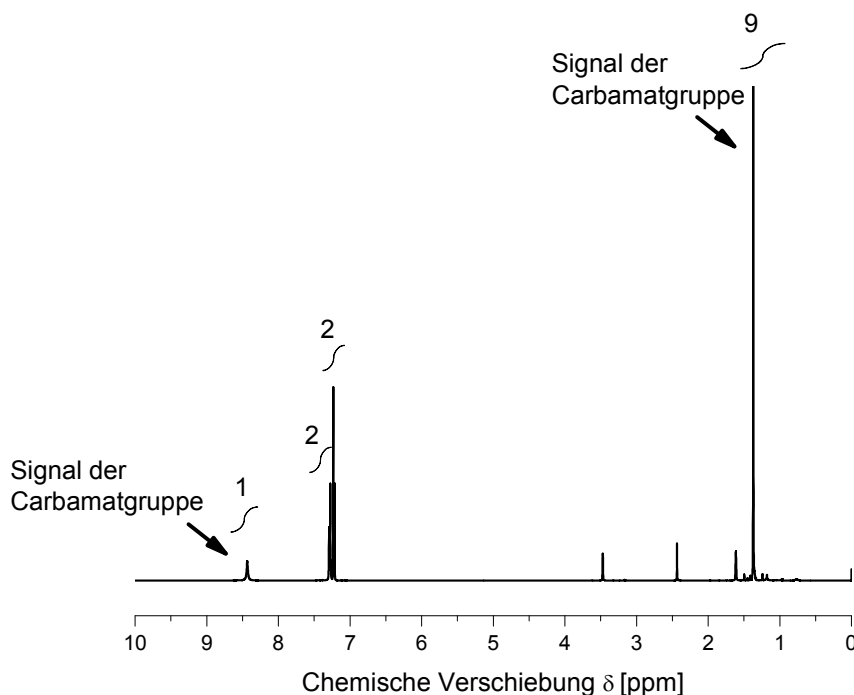


Abb. 33: ^1H -NMR Spektrum von *p*-Bocanil;
 ^1H (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.37$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); 7.23 (d, 2H, Phenyl); 7.29 (d, 2H, Phenyl); 8.43 (s, 1H, $-\text{NH}-$).

3.2.1.1 Silanpolyimide

Die Umwandlung von *p*-Bocanil und *m*-Bocanil zu *p*-Monsil bzw. *m*-Monsil wird mittels NMR- und IR-Spektroskopie verfolgt. Die aufgenommenen Spektren weisen darauf hin, dass beide Isomere des Silan-basierten Monomers (Monsil) erhalten wurden.

Nach der Umsetzung mit Dichlordiphenylsilan zeigen die ^{13}C -NMR- und IR-Spektren der beiden Isomere die charakteristischen Signale der Silicium-Kohlenstoff-Bindung. Da die ^{29}Si -NMR-Spektren beider Isomere ein einziges Signal bei -42 ppm (siehe Abb. 34) zeigen, das nicht dem Dichlordiphenylsilan ($\delta = 6.33$ ppm [136]) entspricht, weisen diese Spektren darauf hin, dass das Dichlordiphenylsilan reagiert hat.

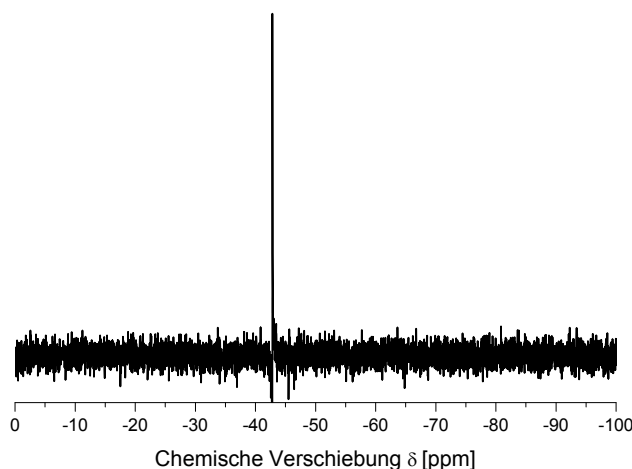


Abb. 34: ^{29}Si -NMR-Spektrum von *p*-Bocsil

Ein anderer Hinweis für den Reaktionserfolg ist die Erzeugung einer weißen Suspension nach der Addition der Butyllithiumlösung im Reaktionsgemisch des *p*-Bromanils. Diese Suspension ist ein Hinweis der Erzeugung des lithiierten Zwischenprodukts, da diese Verbindung schwer löslich ist. Außerdem wird diese Suspension nach der Umsetzung des Dichlordiphenylsilan zu einer gelben Lösung, was der Umwandlung des lithiierten Zwischenprodukts zur Silanverbindung entspricht. Da das lithiierte Produkt temperaturempfindlich ist (d. h., es zersetzt sich ab $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$), kann es nicht mittels spektroskopischer Methoden untersucht werden. Im Fall vom *m*-Bocanil-Reaktionsgemisch wird die weiße Suspension nicht beobachtet, da die räumliche Gestalt des *m*-Isomers die Solvatisierung des lithiierten Zwischenprodukts ermöglicht. Trotzdem weisen die NMR- und IR-Spektren auf die erfolgreiche Einbringung des Silans auch bei dem *m*-Isomer hin.

Andererseits weisen die ^1H -Spektren darauf hin, dass das Butyllithium das Wasserstoffatom des Amids in der Carbamatgruppe (Signal bei 8.57 ppm in Abb. 35) nicht angegriffen hat (d. h., die Amingruppe des Bromanilins wurde erfolgreich geschützt). Nach der Umsetzung des Dichlordiphenylsilans sind die Signale der Carbamatgruppe (Signal bei 1.37 ppm und 8.57 ppm in Abb. 35) noch zu sehen und die Integration der Spektren passt zur Anzahl von Wasserstoffatomen (siehe Abb. 35), die bei den beiden Isomeren der Bocsil-Verbindung anwesend sind.

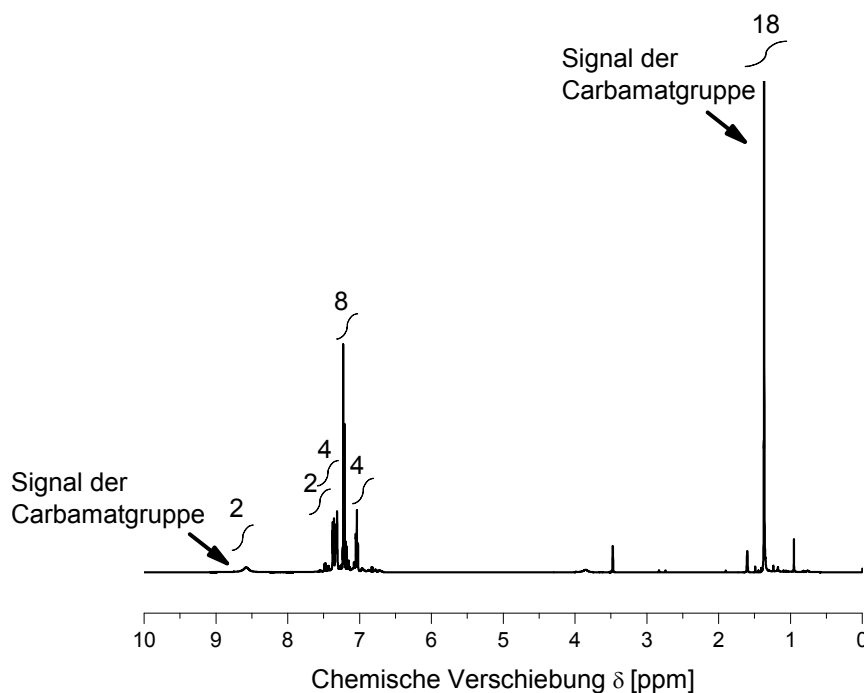


Abb. 35: ^1H -NMR-Spektrum von *p*-Bocsil;
 ^1H (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.37$ (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 7.04 (t, 4H, Phenyl CH);
 7.22 (d, 8H, Phenyl CH); 7.32 (d, 4H, Phenyl CH); 7.37 (d, 2H, Phenyl CH); 8.57
 (s, 2H, $-\text{NH}-$)

Nach den erhaltenen IR- und NMR-Spektren war die Entfernung der Boc-Schutzgruppe erfolgreich. Nach dem Einsatz der Trifluoressigsäure sind die Signale der Carbamatgruppe in den Spektren nicht mehr zu beobachten. Stattdessen tauchen Aminsignale auf. In den IR-Spektren (siehe Abb. 36) wird das breite charakteristische Band der Amidgruppe im Bereich von $3,250\text{ cm}^{-1}$ bis $3,750\text{ cm}^{-1}$ zu zwei starken Bändern in demselben Bereich. Diese zwei Bänder sind charakteristisch für die primären Amine ($-\text{NH}_2$).

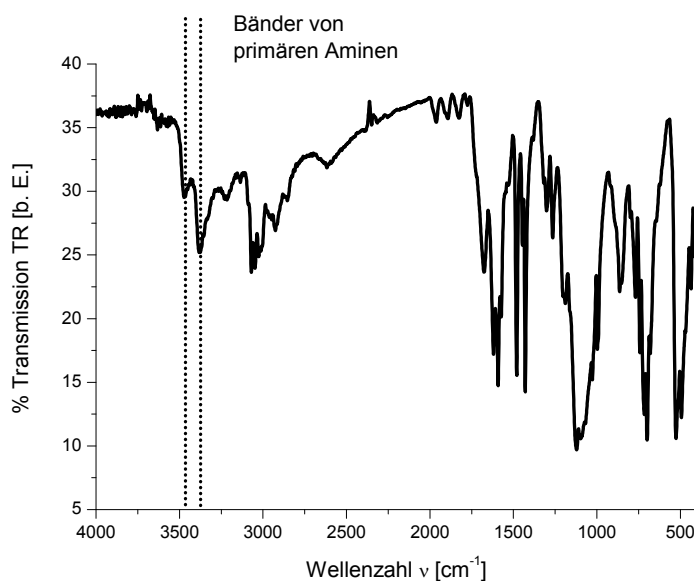
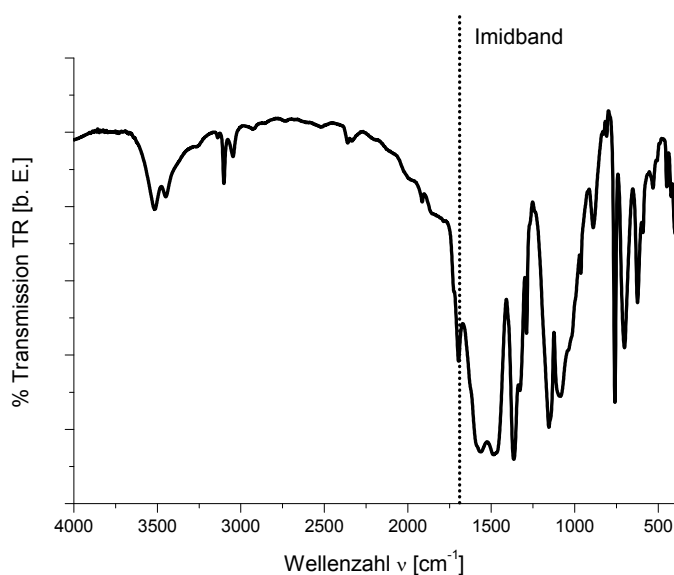


Abb. 36: FT-IR-Spektrum von *m*-Monsil;
IR: ν (cm⁻¹) = 3462 (m, -NH₂); 3372 (s, -NH₂); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (m, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl)

Andererseits wird die Erzeugung von Gas nach dem Einsatz der Trifluor-essigsäure beobachtet. Das weist darauf hin, dass die Entfernung der Carbamatgruppe stattgefunden hat, da ein Nebenprodukt der Reaktion CO₂ (ein Gas) ist.

Da die erhaltenen Monsil-basierten Polyimide unlöslich in gewöhnlichen deuterierten Lösemitteln (d. h. THF-D₈, Aceton-D₆) sind, werden diese Polymere nur mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die aufgenommenen Spektren weisen auf Imidgruppen in der Struktur der Polymere aus beiden Isomeren des Monsils durch ein Band im Bereich von 1,770 cm⁻¹ bis 1,790 cm⁻¹ (Siehe Abb. 37) hin. Aus diesem Grund kann die Herstellung von Silan-basierten Polyimiden mittels der entwickelten Synthesemethode als erfolgreich betrachtet werden.



*Abb. 37: FT-IR-Spektrum von p-Polsil;
IR: ν (cm⁻¹) = 1773 (m, Imid); 1716 (s, -C = O); 1427 (s, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).*

3.2.1.2 Siloxanpolyimide

Die Synthese von Siloxan-basierten Polyimiden aus p-Bocanil und m-Bocanil wird auch mittels NMR- und IR-Spektroskopie verfolgt. Die Spektren weisen darauf hin, dass die Siloxan-basierten Monomere (p- und m-Isomere) und die entsprechenden Polyimide erhalten werden.

Die ²⁹Si-NMR-Spektren des p- und m-Isomers von Bocsilox zeigen ein einziges Signal bei -44 ppm (siehe Abb. 38), das nicht dem 1,3-Dichlorotetraphenyldisiloxan (δ = -18 ppm [136]) entspricht. Das ist ein Hinweis darauf, dass das Dichlorotetraphenyldisiloxan reagiert hat und dass die erhaltene Si-Bindung anders als die des Si-Atoms von Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamoyl)phenyl)silan ist.

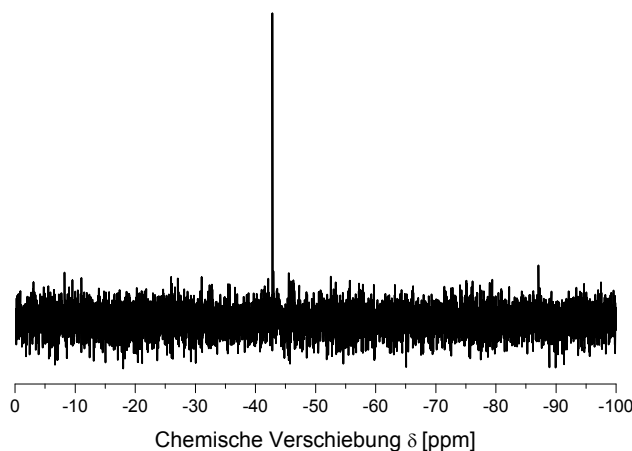


Abb. 38: ^{29}Si -NMR-Spektrum von *p*-Bocsilox

Andererseits sind die charakteristischen Bänder für primäre Amine ($\nu = 3,250\text{ cm}^{-1}$ bis $3,750\text{ cm}^{-1}$) in den IR-Spektren von *p*- und *m*-Monsilox zu sehen (siehe Abb. 39). Diese Signale weisen darauf hin, dass die Boc-Schutzgruppe entfernt wird. Nach diesen Ergebnissen kann festgestellt werden, dass das Monsilox (*p*- und *m*-Isomer) erhalten wird.

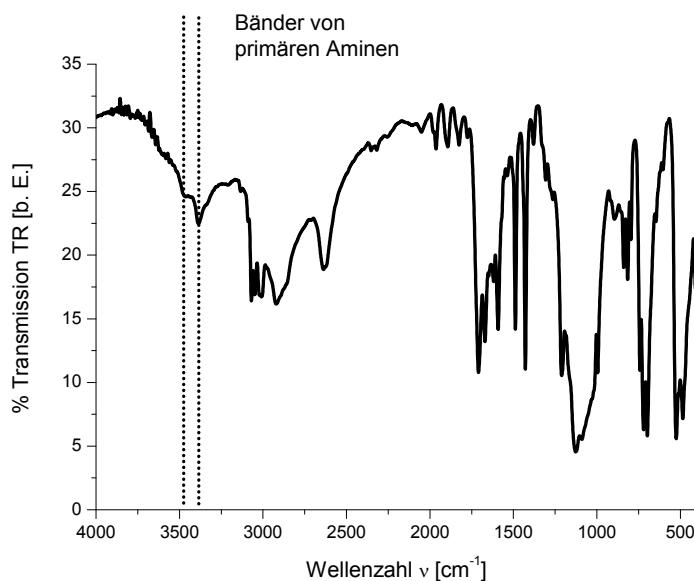


Abb. 39: FT-IR-Spektrum von *m*-Monsilox;
 IR: ν (cm^{-1}) = 3605 (*m*, $-\text{NH}_2$); 3381 (*s*, $-\text{NH}_2$); 1427 (*s*, Si-C Phenyl); 1120 (*s*, Si-C Phenyl); 1050 (*s*, Si-O); 700 (*s*, Si-C Phenyl)

Wie bei den Monsil-basierten Polyimiden zeigen die IR-Spektren der Monsilox-basierten Polymere das charakteristische Imidband im Bereich von $1,770\text{ cm}^{-1}$ bis $1,790\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 40). Das ist ein Hinweis darauf, dass die Siloxan-basierten Polyimide erhalten wurden. Aus diesem Grund kann festgestellt werden, dass die entwickelte Synthesemethode für die Herstellung von Polyimiden, die aus Siloxan-basierten Diaminen bestehen, geeignet ist.

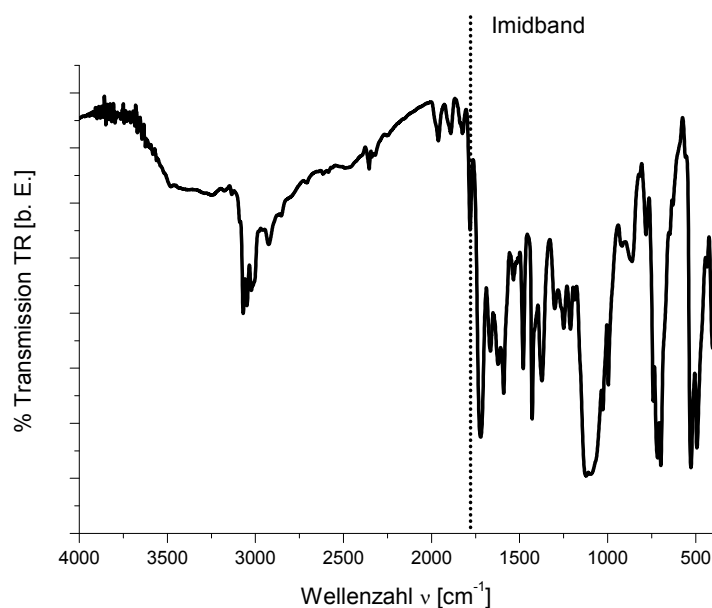


Abb. 40: FT-IR-Spektrum von *m*-Phenopolsilox;
 IR: $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1780\text{ (m, Imid); } 1708\text{ (s, -C=O); } 1430\text{ (m, Si-C Phenyl); } 1110\text{ (s, Si-C Phenyl); } 1067\text{ (m, Si-O); } 704\text{ (s, Si-C Phenyl)}.$

3.2.1.3 Leiterpolyimide

Die Zwischen- und Endprodukte der Synthese der Leiterpolyimide werden mittels verschiedener spektroskopischer Methoden (NMR, IR, und Massenspektrometrie) untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen weisen darauf hin, dass die gewünschten Leiterstrukturen erhalten werden.

Nach der Umsetzung mit dem Trichlorphenylsilan zeigen die ^{29}Si -NMR-Spektren ein einziges Signal bei -25 ppm (siehe Abb. 41). Diese chemische Verschiebung entspricht nicht der von Trichlorphenylsilan ($\delta = -0.3\text{ ppm}$ [136]). Das

weist darauf hin, dass das Trichlorphenylsilan reagiert hat und dass die erhaltene Verbindung anders als Bocsilan und Bocsilox ist.

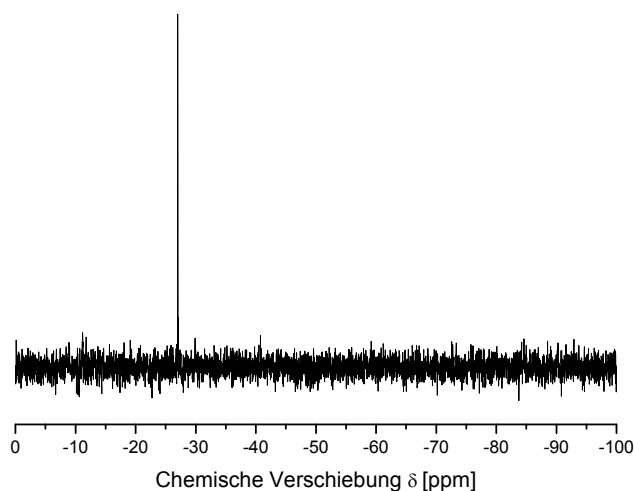


Abb. 41: ^{29}Si -NMR-Spektrum von *p*-Bocleitercl

Andererseits weisen die IR-Untersuchungen darauf hin, dass die Chlor-Silicium-Bindung noch anwesend ist (Bande bei 650 cm^{-1} in Abb. 42).

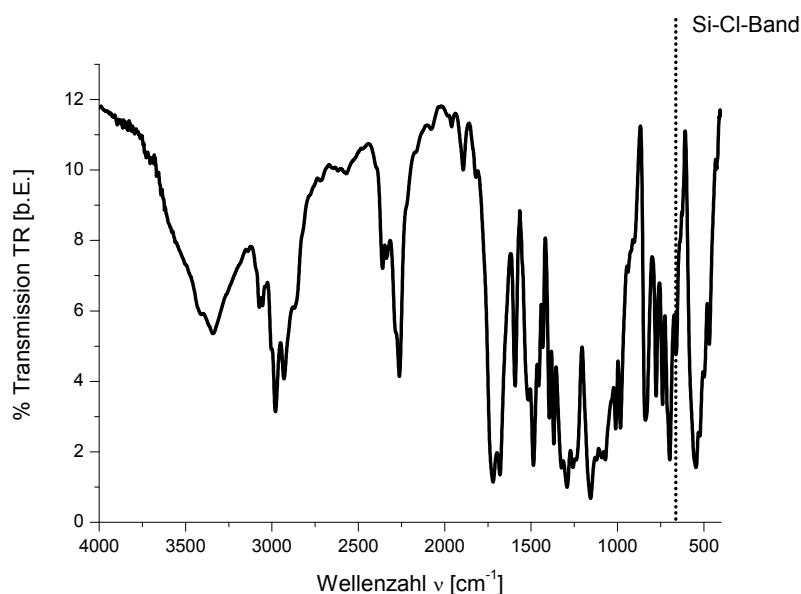
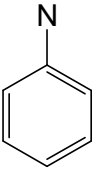
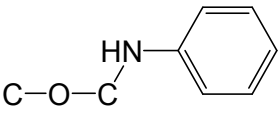
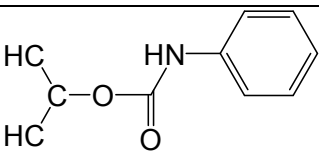
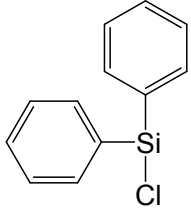
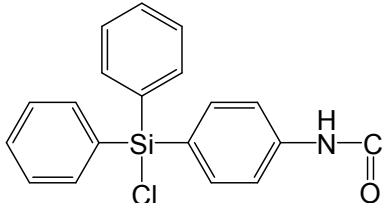
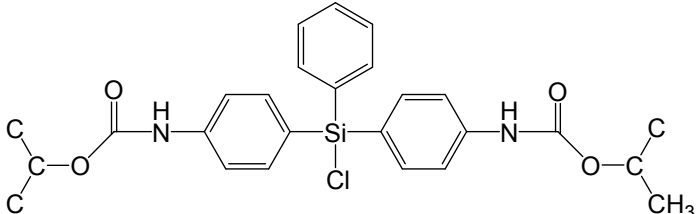


Abb. 42: FT-IR-Spektrum von *p*-Bocleitercl;

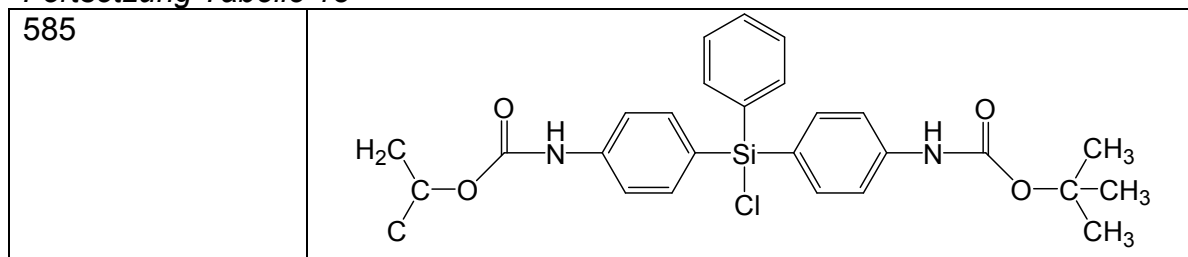
IR: $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3417\text{ (s, -NH-); } 2977\text{ (s, -CH}_3\text{); } 1698\text{ (s, C=O); } 1430\text{ (s, Si-C Phenyl); } 1120\text{ (w, Si-C Phenyl); } 700\text{ (s, Si-C Phenyl); } 650\text{ (w, Si-Cl).}$

Da die Ergebnisse der Massenspektroskopie Molekülfragmente schwerer als $m/z = 500$ zeigen, kann festgestellt werden, dass zwei geschützte Anilingroupen im Molekül anwesend sind. Außerdem weisen leichtere Molekülfragmente auf die Anwesenheit von zwei Carbamatgruppen im Molekül hin (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: MS-Ergebnisse erhalten für Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamat-N-yl)-phenyl)silan (ESI, 76eV)

m/z	Fragment
91	
132	
174	
218	
338	
485	

Fortsetzung Tabelle 13



Die Integration der ^1H -NMR-Spektren weist auch darauf hin, dass zwei Carbamatgruppen im p- bzw. m-Isomer der Verbindung anwesend sind (Signale bei 1.36 ppm und 8.59 ppm im Abb. 43). Somit kann festgestellt werden, dass nur ein Chloratom in der Struktur übrig bleibt. Das weist darauf hin, dass Bocleidercl erhalten wurde.

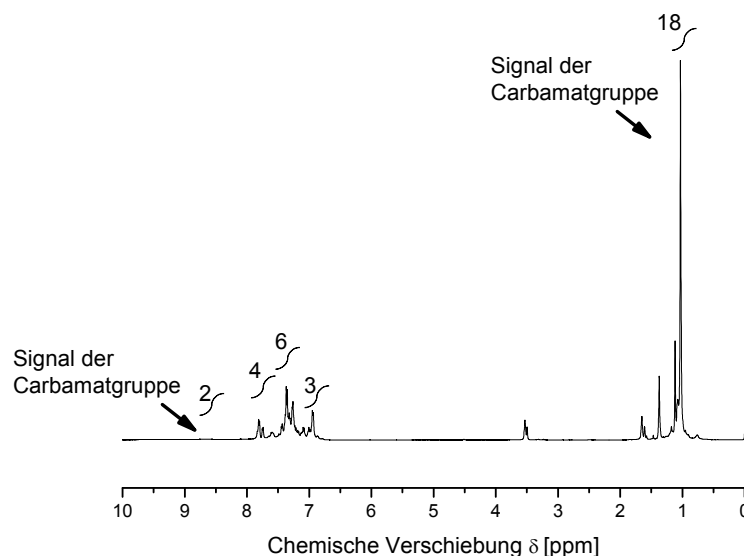


Abb. 43: ^1H -NMR-Spektrum von p-Bocleidercl;
 ^1H (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.36$ (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 6.93 (d, 3H, Phenyl CH);
 7.29 (te, 6H, Phenyl CH); 7.8 (d, 4H, Phenyl CH); 8.59 (s, 2H, $-\text{NH}-$).

Aufgrund der Größe des Bocanilins können nur zwei Chloratome des Trichlorphenylsilans mit dem lithiierten Zwischenprodukt reagieren. Da das Bocanilin aus einem Phenylring und einer Carbamatgruppe besteht, ist diese Verbindung als Seitengruppe groß. Reagieren zwei lithiierte Bocaniline mit dem Tri-

chlorphenylsilan, verhindern sie (sterische Hinderung), dass ein drittes lithiiertes Bocanilin sich dem übrigen Chloratom nähern könnte.

Nach der Umsetzung von Bocleitercl mit Wasser wird eine Verschiebung von -80 ppm in den ^{29}Si -NMR-Spektren (p- und m-Isomer) beobachtet (siehe Abb. 44). Damit kann festgestellt werden, dass sich die chemische Umgebung des Siliciumatoms wieder geändert hat.

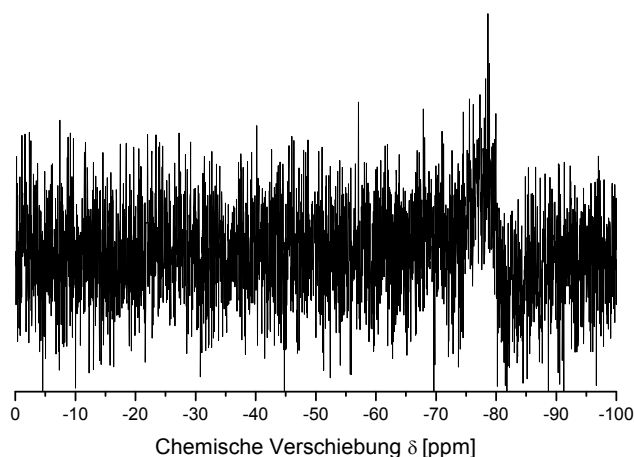
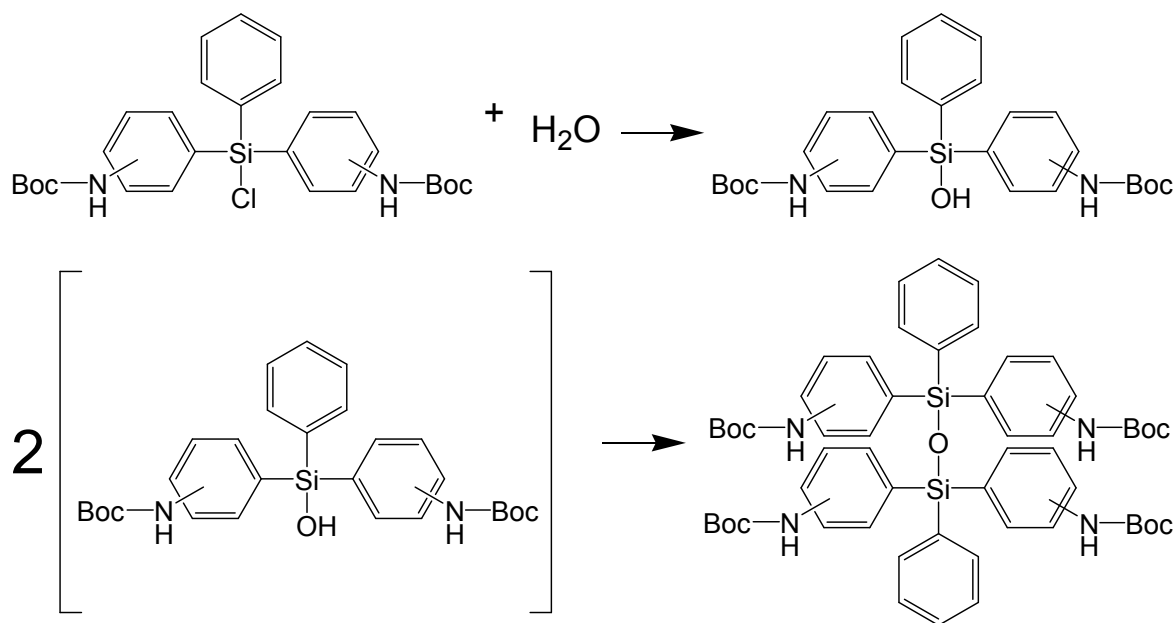


Abb. 44: ^{29}Si -NMR-Spektrum von p-Bocleiter

Das ist eine Folge der Reaktivität des Chloratoms, das mit dem Si verbunden ist. Dieses Chlor ist sehr reaktiv und reagiert mit Wasser, damit ein Silanol erhalten wird. Da das Wasser ein sehr kleines Molekül ist, gibt es keine sterische Hinderung. Darüber hinaus ist dieses Silanol auch sehr reaktiv. Aus diesem Grund wird es mit anderem Silanol trotz der sterischen Hinderung reagieren. Das Produkt dieser Reaktion ist eine Siloxaneinheit. Somit wird p-Bocleiter bzw. m-Bocleiter erhalten. Dieses Verfahren wird in Schema 6 gezeigt.



Schema 6: Herstellung des Boc-geschützten Si-basierten Tetraamins

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie weisen darauf hin, dass diese Reaktion stattgefunden hat. Bei den IR-Spektren von Bocleiter taucht das Band der Silicium-Chlor-Bindung nicht mehr auf. Stattdessen ist das Band der Silicium-Sauerstoff-Bindung im Bereich von $1,000\text{ cm}^{-1}$ bis $1,050\text{ cm}^{-1}$ zu sehen (siehe Abb. 45).

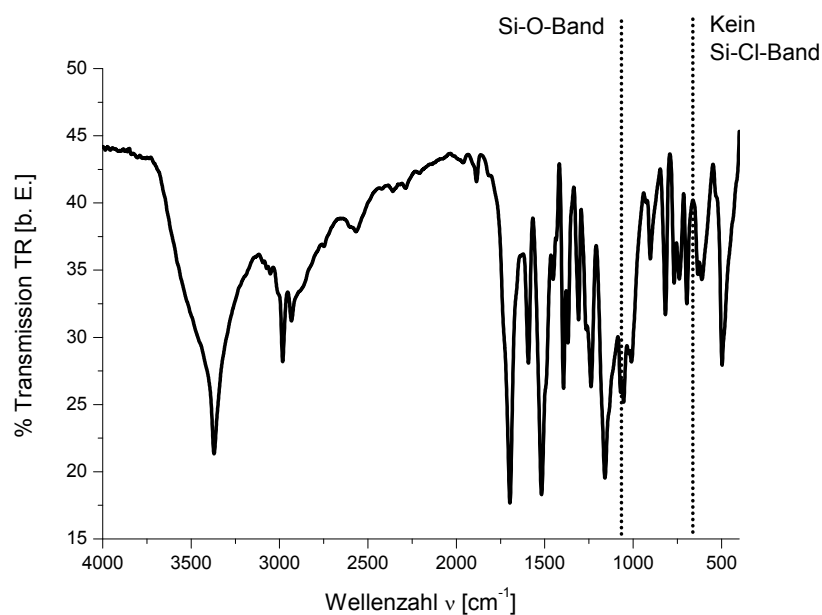


Abb. 45: FT-IR-Spektrum von *p*-Bocleiter;
 IR: $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ = 3367 (s, -NH-); 2982 (s, -CH₃); 1696 (s, C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl);
 1120 (m, Si-C Phenyl); 1050 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

Die IR-Untersuchungen der beiden Isomere von Monleiter sind auch Hinweise auf die Kondensation der Silanole. Nach der Entfernung der Schutzgruppe tauchen die Bänder von primären Aminen (Bänder im Bereich von 3250 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} in Abb. 46) auf, und das Band der Siloxaneinheit (Band bei $1,068\text{ cm}^{-1}$ in Abb. 46) ist noch zu beobachten.

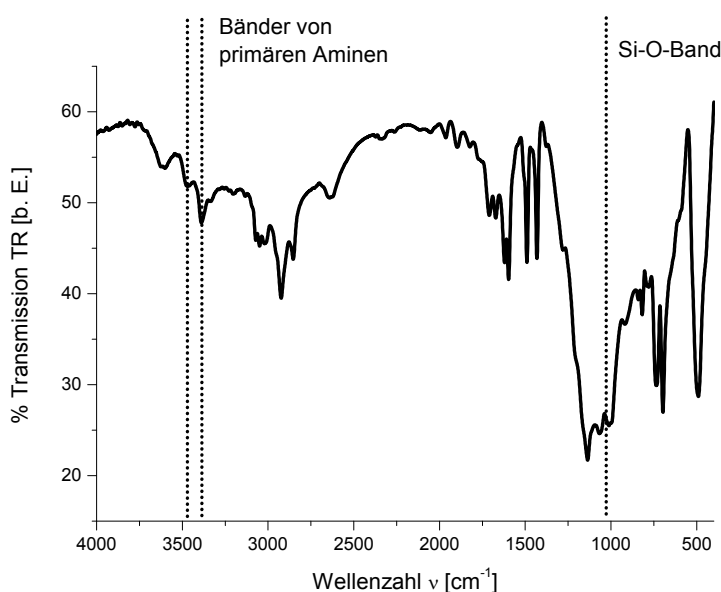
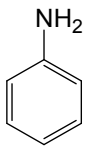
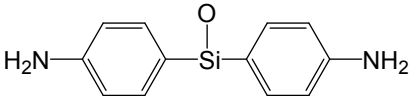
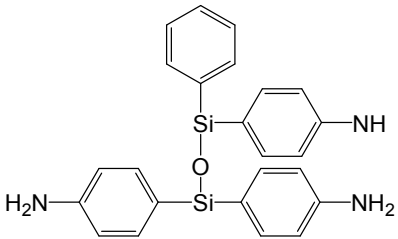
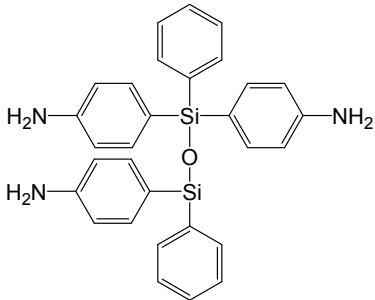
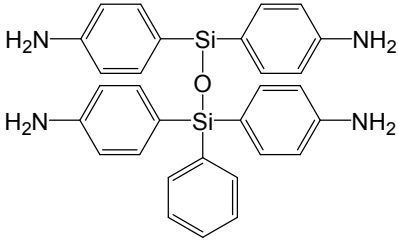
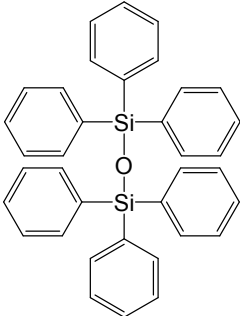


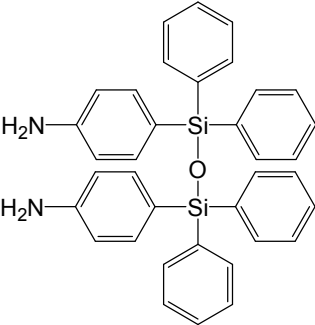
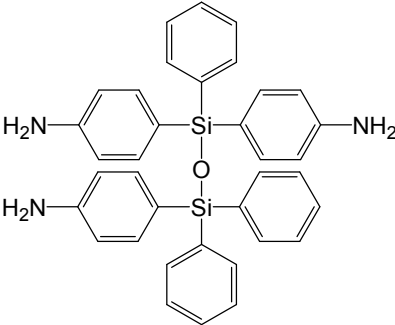
Abb. 46: FT-IR-Spektrum von p-Monleiter;
IR: ν (cm^{-1}) = 3,600 (m, $-\text{NH}_2$); 3,385 (s, $-\text{NH}_2$); 1,430 (s, Si-C Phenyl); 1,130 (s, Si-C Phenyl); 1,068 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

Andererseits zeigen die Ergebnisse der Massenspektrometrie von p-Monleiter Fragmente schwerer als $m/z = 570$. Diese Fragmente können nur anwesend sein, wenn das Molekül vier Anilingruppen und zwei Phenylringe in seiner Struktur hat (siehe Tabelle 14). Damit kann festgestellt werden, dass die beiden Isomeren von Monleiter erhalten wurden.

Tabelle 14: MS-Ergebnisse erhalten für p-Monleiter (ESI, 76eV)

m/z	Fragment
93	
230	
425	
505	
521	
533	

Fortsetzung Tabelle 7

561	
577	

Die IR-Spektren der Monleiter-basierten Polymere (mit dem p- bzw. m-Isomer) zeigen das charakteristische Imidband im Bereich von $1,770\text{ cm}^{-1}$ bis $1,790\text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 47). Dieses Ergebnis weist darauf hin, dass die Leiterpolyimidstrukturen mit Siloxaneinheiten erhalten werden. Aus diesem Grund kann die Herstellung dieser Strukturen mittels der entwickelten Synthesemethode als erfolgreich betrachtet werden. Da die Synthese dieser Leiterpolyimidstrukturen noch nicht in der Literatur vorhanden ist, liefert die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur Entwicklung neuartiger Si-basierter Polymere.

Diese Leiterpolyimide mit Siloxaneinheiten könnten ein großes Potenzial als Werkstoff für Hochtemperaturanwendungen haben. Da die Imid- und Siloxaneinheiten eine hohe thermische Beständigkeit zeigen, wird dieses Material stabil bei höheren Temperaturen sein. Außerdem könnte die Beweglichkeit und Flexibilität der Siloxaneinheit den Materialmolekülen genügend Bewegungsfreiheit für ein thermoplastisches Verhalten einbringen. Wie schon erwähnt ist die Kombination von thermischer Stabilität und thermoplastischem Verhalten in demselben Material schwer zu erhalten. Trotzdem weisen die Eigenschaften der Leiterpolysiloxane mit Imideinheiten ein thermoplastisches Material mit hoher

thermischer Beständigkeit auf. Ein Material mit beiden Eigenschaften könnte von großer Bedeutung als Werkstoff für verschiedene Hochtemperaturanwendungen sein, da die thermoplastische Verarbeitung zu einer wirtschaftlicheren Herstellung von Teilen führen würde. Aus diesem Grund ist es Ziel dieser Arbeit, eine Leiterpolysiloxanstruktur mit Imideinheiten zu erhalten

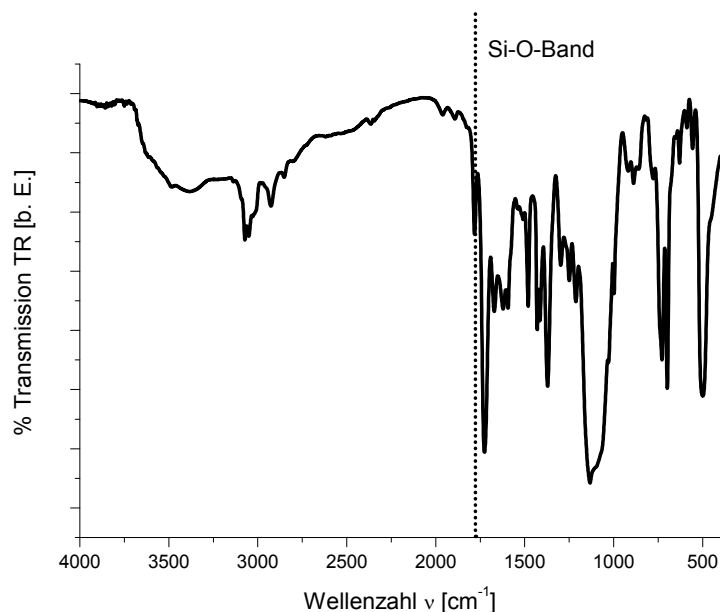


Abb. 47: FT-IR-Spektrum von *m*-Phenopol-Leiter;
IR: ν (cm^{-1}) = 1,779 (*m*, Imid); 1,723 (*s*, -C=O); 1,428 (*m*, Si-C Phenyl); 1,130 (*s*, Si-C Phenyl); 1,077 (*s*, Si-O); 697 (*m*, Si-C Phenyl)

3.2.2 Strukturelle Eigenschaften der erhaltenen Si-basierten Polyimide

Um einen Überblick über die Konformation der erhaltenen Monomere und Polymere zu bekommen, werden diese Verbindungen mittels Röntgenbeugungsmethode untersucht. Röntgenpulverdiffraktometrie wird für alle Zwischenprodukte, Monomere und Polymere angewendet. Außerdem werden ausgewählte Polyimide mittels SAXS und WAXS charakterisiert. Die komplette Sammlung der aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Verbindungen ist im Anhang 2 dargestellt.

Zunächst wird die Umwandlung von Bocanil (p- und m-Isomere) in die Si-basierten Monomere untersucht. Abb. 48 a) und b) stellen die Röntgendiffraktogramme dieser Umwandlung von p-Monsil bzw. p-Monleiter dar.

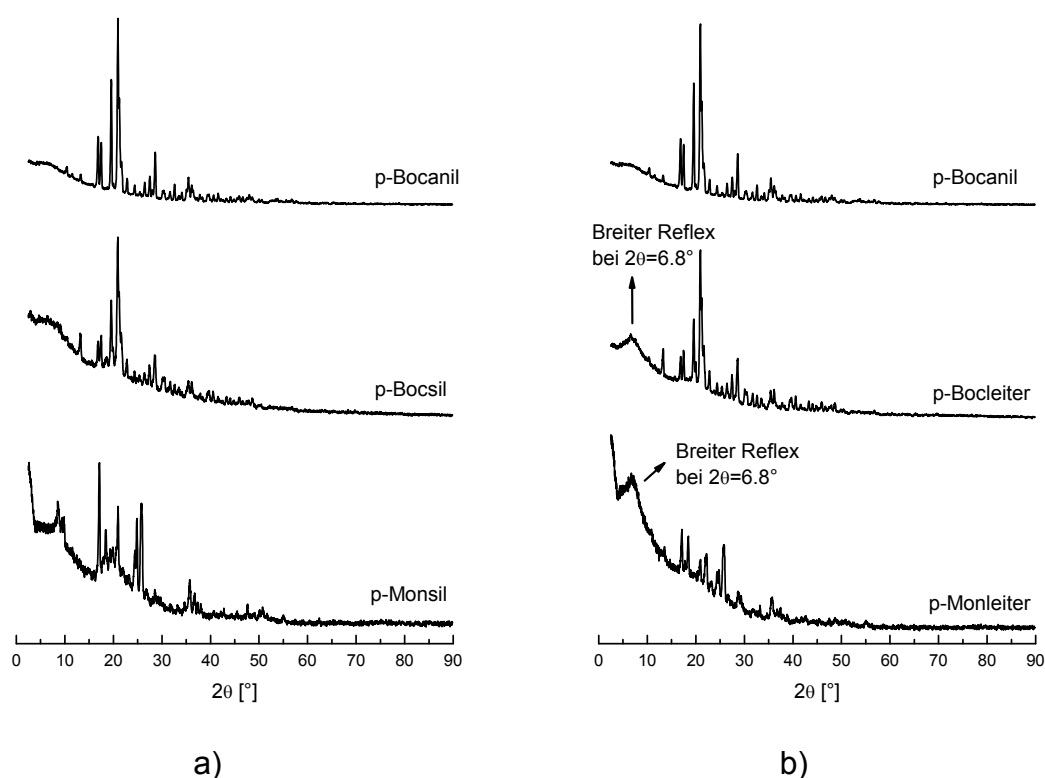


Abb. 48: Röntgendiffraktogramme von a) p-Monsil und b) p-Monleiter

Alle Verbindungen, außer den Monleiter-Isomeren, zeigen immer scharfe Reflexe auf. Nach der Umsetzung mit der Chlorsilanverbindung und Wasser ist ein breiter Reflex ($2\theta = 6.8^\circ$) in den Diffraktogrammen dieser Verbindungen zu erken-

nen. Dieser breite Reflex bei $2\theta = 6.8^\circ$ entspricht nach der Bragg-Gleichung einem Abstand von 1.29 nm. Röntgenbeugungsuntersuchungen von Leiterpolymeren aus reinen Siloxaneneinheiten ergeben, dass dieser Wert dem Abstand zwischen den parallelen Ketten (Sauerstoffbrücken) entspricht [113, 114, 115]. Abb. 49 stellt die Struktur und die Dimensionen der Siloxaneinheiten eines Leiterpolymers dar. Aus diesem Grund weist der breite Reflex bei $2\theta = 6.8^\circ$ auf eine Leitermonomerstruktur bei den Monleiterverbindungen auf.

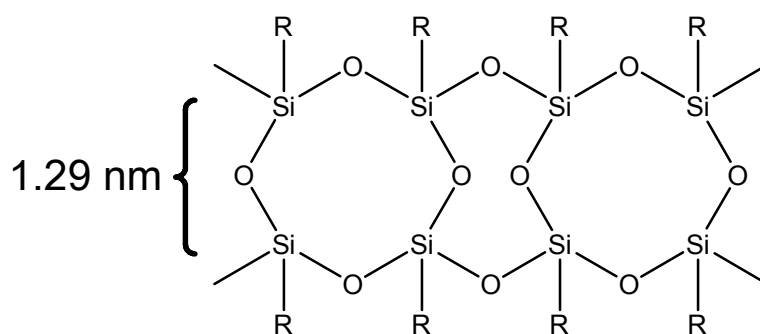


Abb. 49: Siloxaneinheit eines Leiterpolymers

In Abb. 50 sind die Diffraktogramme der erhaltenen Si-basierten Monomere zu sehen. In diesem Abbild ist wieder zu erkennen, dass der breite Reflex bei $2\theta = 6.8^\circ$ charakteristisch für die Monleitermonomere (p- und m-Isomere) ist. Außerdem ist auch zu beobachten, dass die p-Isomere bei allen Monomeren eine höhere Anzahl von Reflexen ergeben. Dieses Verhalten ist eine Folge der verschiedenen räumlichen Gestalten der Amingruppen je nach Isomer. Die Phenylgruppen, die mit den Amingruppen verbunden sind, können frei rotieren. Bei den p-Isomeren behalten die Amingruppen ihre Position zueinander trotz der Rotation der Phenylgruppen. Im Fall der m-Isomere führt die Rotation der Phenylgruppen zu verschiedenen räumlichen Gestalten der Amingruppen. Dieses Verhalten ist in Abb. 51 dargestellt.

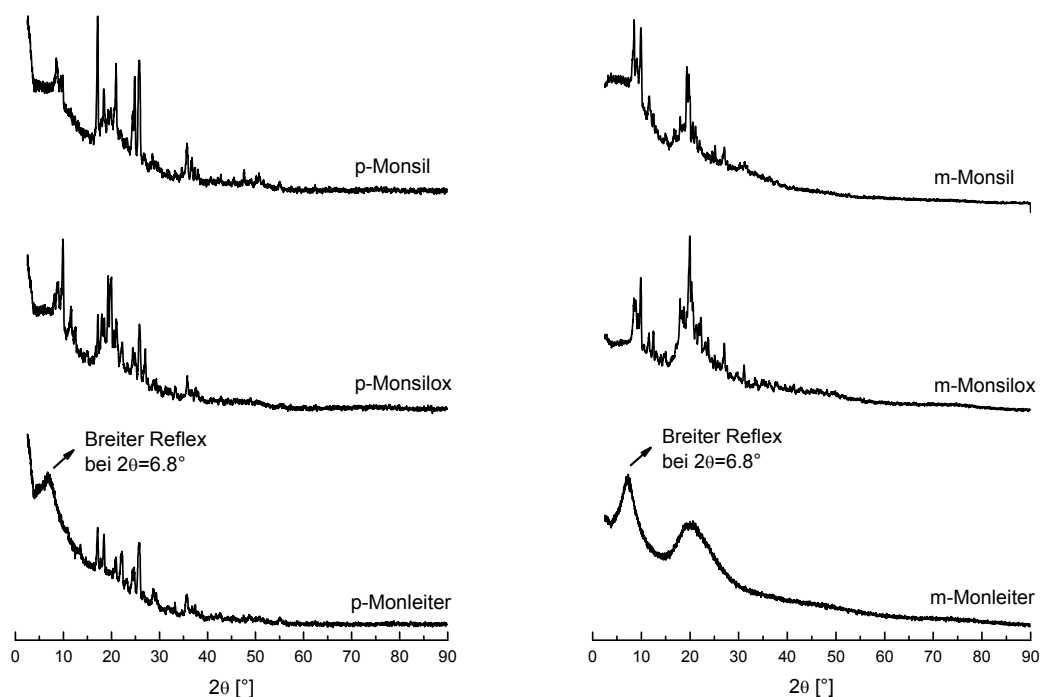


Abb. 50: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Si-basierten Monomere

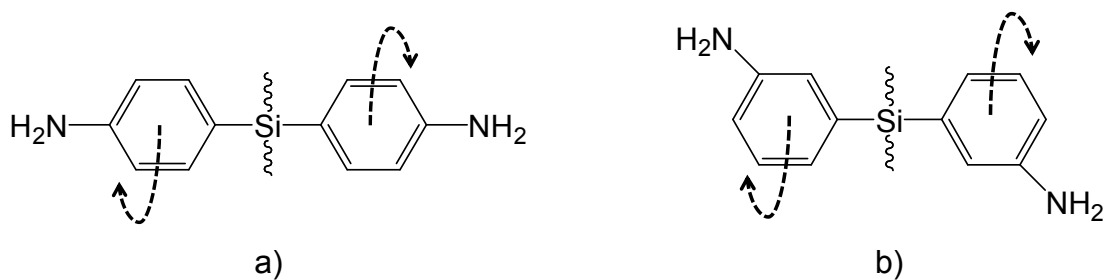


Abb. 51: Konformation der Amingruppen der Si-basierten Monomere je nach Iso-
mer: a) p-Isomer, b) m-Isomer

In Abb. 52 sind die Röntgendiffraktogramme der Monsilox-basierten Polyimide dargestellt. Wie bei den Monomeren zeigen die p-Isomere-basierten Polyimide eine höhere Anzahl von Reflexen als die aus dem m-Isomer.

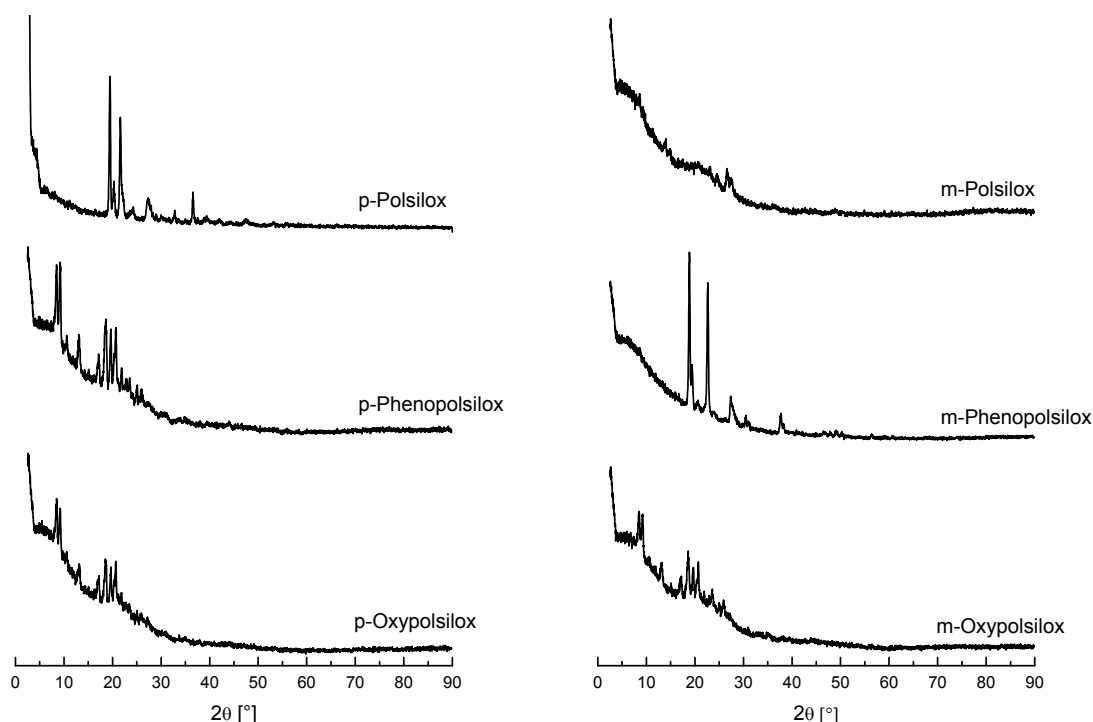


Abb. 52: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Monsilox-basierten Polymere

Wie schon erwähnt ist die Beweglichkeit der Amingruppen im p-Isomer aufgrund der Konformation des Moleküls verhindert. Die einzig mögliche räumliche Gestalt der Amingruppen im p-Isomer führt zu spröderen, geraderen und symmetrischeren Polymerketten in diesen Materialien, als die in den m-Isomer-basierten Materialien.

Im Fall der m-Isomer-basierten Materialien erlauben die verschiedenen Konformationen der Amingruppen verschiedene räumliche Gestalten an der Polymerkette entlang. Somit wird die Symmetrie der Polymerkette gestört und der Aufbau einer räumlichen Anordnung (Kristallstrukturen) beschränkt. Die Konformationen der Polymerkette, je nach eingesetztem Isomer, sind in Abb. 53 dargestellt.

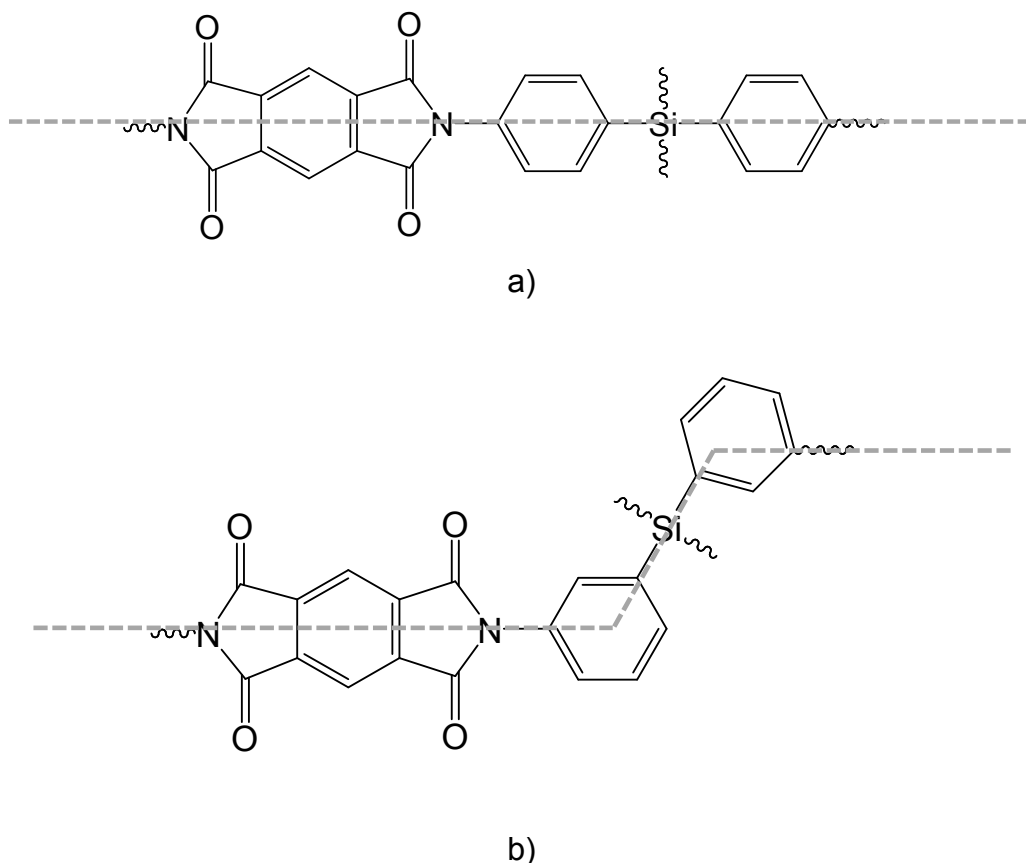


Abb. 53: Konformationen der Polymerketten je nach eingesetztem Isomer: a) p-Isomer, b) m-Isomer

Abb. 54 zeigt die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme der p-Monleiter-basierten Polyimide. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass alle dieser Materialien unabhängig des eingesetzten Dianhydrids einen breiten Reflex zeigen. Der breite Reflex bei $2\theta = 6.8^\circ$ (1.29 nm) ist bei allen Monleiter-basierten Polymeren zu beobachten. Nur bei p-Phenopol-Leiter ist diese Tendenz nicht sehr deutlich. Trotzdem ist im Diffraktogramm dieses Materials zu erkennen, dass bei $2\theta = 4^\circ$ ein breiter Reflex auftaucht. Leider sind 2θ -Werte kleiner als 4° außerhalb des Messbereichs des Pulverdiffraktometers. Aus diesem Grund ist es nicht möglich, den Reflex richtig aufzulösen. Es wäre möglich, dass wegen der Konformation des Phenodianhydrids der Abstand zwischen den Ketten länger geworden ist. Aus diesem Grund taucht der Reflex erst ab etwa 4° statt 6.8° auf.

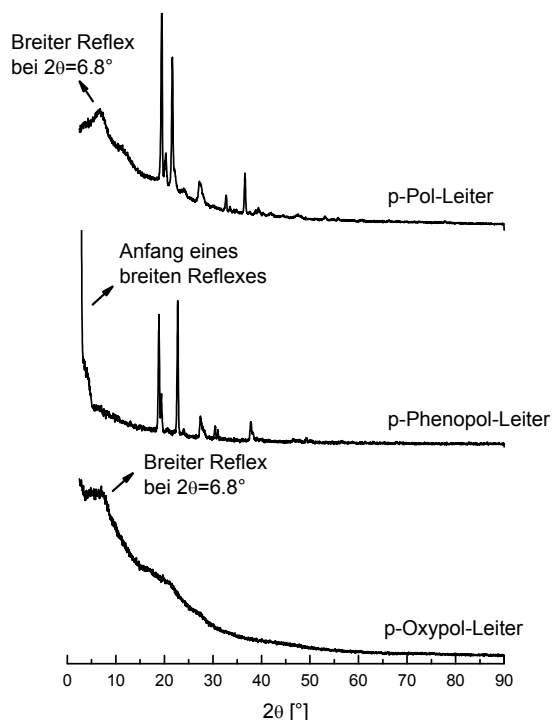


Abb. 54: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen *p*-Monleiter-basierten Polymere

Die Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrieuntersuchungen weisen darauf hin, dass die Monleiter-basierten Polymere eine Leiterstruktur aufweisen. Der Abstand, erhalten aus dem 2θ -Wert, entspricht demjenigen zwischen zwei parallelen Polymerketten, verbunden durch eine Sauerstoffbrücke. Diese Struktur ist auch in den Monomeren zu erkennen.

Drei Polyimide werden mittels SAXS und WAXS untersucht, um mehr Information über die Konformation der Monleiter-basierten Polymere zu bekommen. Zunächst wird das Streubild des Phenopol-Materials aufgenommen. Phenopol besteht aus einem Diamin (Monsil) und Pyromelliticdianhydrid. Aus diesem Grund muss dieses Material eine linearkettige Molekülstruktur haben.

Dann werden zwei Monleiter-basierte Polyimide untersucht: Pol-Leiter und Pol-Leiter $\frac{1}{2}$. Beide Materialien bestehen aus demselben Tetraamindisiloxan (Monleiter) und Pyromelliticdianhydrid. Der einzige Unterschied zwischen diesen Polyimiden ist das Molekulargewicht. Für die Synthese von Pol-Leitern wurde eine stöchiometrische Menge von Pyromelliticdianhydrid (2 mol von Pyromellitic-

dianhydrid per mol von Monleiter) eingesetzt. Nur die Hälfte von Pyromelliticdianhydrid (1 mol von Pyromelliticdianhydrid pro mol von Monleiter) wurde für die Synthese von Pol-Leiter $\frac{1}{2}$ benutzt. Demzufolge müssen die Polymerketten von Pol-Leiter $\frac{1}{2}$ kürzer (niedrigeres Molekulargewicht) sein. Pol-Leiter $\frac{1}{2}$ wird synthetisiert, um den Einfluss der Kettenlänge auf die Konformation des Polymers zu untersuchen.

Andererseits ist zu erwarten, dass Pol-Leiter und Pol-Leiter $\frac{1}{2}$, keine linearkettige Struktur zeigen. Die Struktur des Tetraamindisiloxanmonomereinheit ermöglicht das Wachstum von zwei parallelen Polymerketten, verbunden durch eine Sauerstoffbrücke. Folglich ist der Aufbau einer Leiterstruktur in beiden Materialien zu erwarten.

In Abb. 55 sind die SAXS/WAXS-Streubilder von Phenopol, Pol-Leiter und Pol-Leiter $\frac{1}{2}$ abgebildet. In dieser Abb. ist zu erkennen, dass Pol-Leiter und Pol-Leiter $\frac{1}{2}$ ein sehr ähnliches Streubild ergeben. Beide Materialien zeigen dieselben Reflexe bei einem Streuvektor von 2.68 nm^{-1} , 5.68 nm^{-1} und 8.62 nm^{-1} . Nur im Streubild von Pol-Leiter taucht ein breiter Reflex bei einem q-Wert von 4.78 nm^{-1} (Reflex 2a im Pol-Leiter-Streubild) auf. Alle q-Werte werden mittels der Bragg-Gleichung in die entsprechenden Abstände umgerechnet. Die theoretischen Dimensionen des Moleküls (Wiederholungseinheiten) werden mit Hilfe der Software *Chem3D Ultra®* (CambrigeSoft) berechnet und mit den erhaltenen Abständen verglichen. Es wird festgestellt, dass die von *Chem3D* berechneten Dimensionen zu den aus SAXS/WAXS erhaltenen Abständen passen. Diese Abstände und die entsprechenden vorgeschlagenen Wiederholungseinheiten sind in Tabelle 15 und Abb. 56 dargestellt.

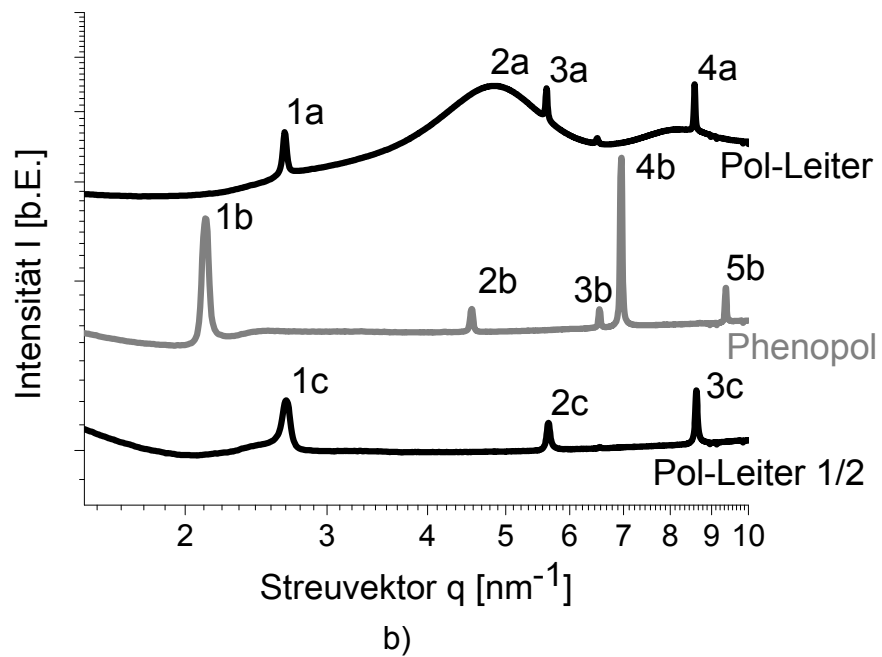
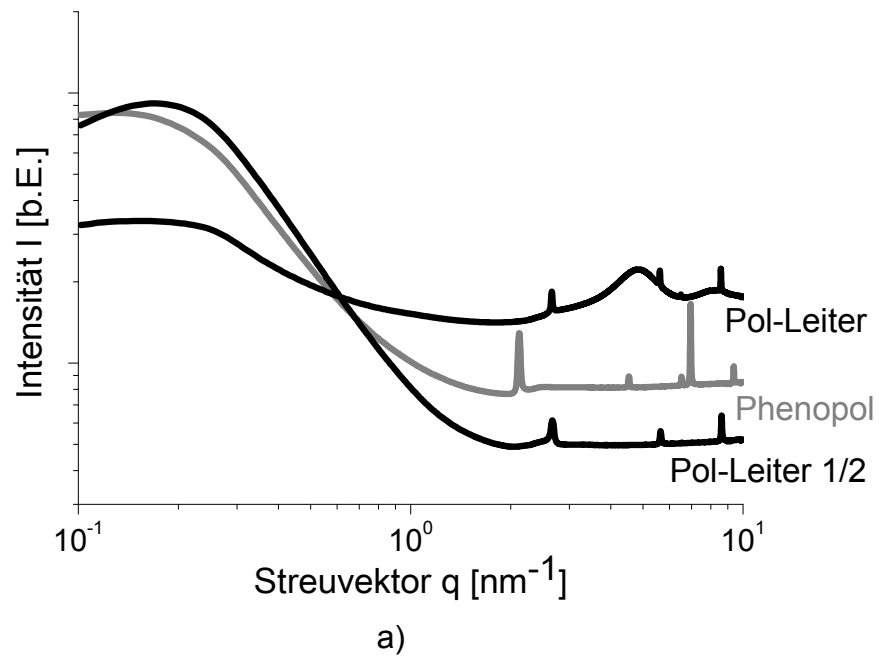


Abb. 55: Streubild ausgewählter Polymere: a) ganzer Messbereich, b) Streuvektortwerte von 1 bis 10 nm^{-1} .

Tabelle 15: Strukturaufklärung von Pol-Leiter nach den SAXS/WAXS-Untersuchungen

Reflexe	Streuvektor [nm^{-1}]	Abstand [nm]	Einheit
1a	2.68	2.34	Abstand zwischen Si-Atomen in derselben Ketten
2a	4.78	1.31	Abstand zwischen den parallelen Ketten
3a	5.68	1.1	Abstand zwischen den parallelen Ketten
4a	8.62	0.72	Abstand zwischen den Stickstoffatomen

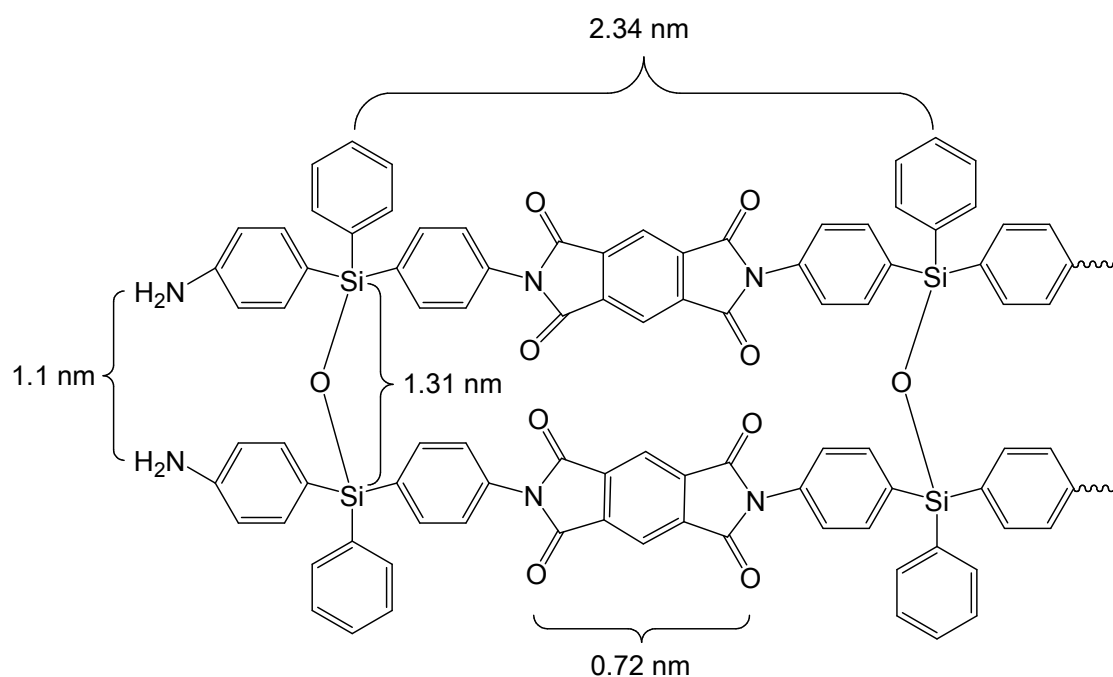


Abb. 56: Vorgeschlagene Struktur für Pol-Leiter nach den Ergebnissen der SAXS/WAXS-Untersuchungen

Nach den Streubildern werden die Kristallstrukturen und die Gitterparameter von Phenopol, Pol-Leiter und Pol-Leiter $\frac{1}{2}$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 16 gezeigt. In dieser Tabelle ist zu beobachten, dass Pol-Leiter und Pol-Leiter $\frac{1}{2}$ dieselbe Kristallstruktur mit einem sehr ähnlichen Gitterparameter haben und dass Phenopol eine ganz andere Struktur aufweist. Dieses Verhalten ist eine

Folge der Beweglichkeit der Ketten. Weil die parallelen Ketten der Leiterpolymeren miteinander mittels einer Sauerstoffbrücke verbunden sind, können ihre Si-Atome nicht mehr frei rotieren, und die Moleküle werden steif und flach. Deswegen können sie gestapelt werden. Im Gegensatz dazu haben die Silaneinheiten der linearen Ketten von Phenopol diese Hinderung nicht und die Si-Atome können sich mehr bewegen. Diese Eigenschaft erschwert den Aufbau einer parallelen räumlichen Anordnung wie die Lamellen.

Tabelle 16. Kristallstruktur ausgewählter Polyimide

Polyimide	Kristallstruktur	Gitterparameter d [nm]
Pol-Leiter	Lamellar Kubisch	2.91
Phenopol	Kubisch	2.37
Pol-Leiter ½	Lamellar Kubisch	2.97

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, dass Leiterstrukturen in Pol-Leiter und Pol-Leiter ½ erhalten werden. Der q-Wert des breiten Reflexes (4.78 nm^{-1}) im Streubild von Pol-Leiter passt zum Abstand zwischen den parallelen Ketten (1.31 nm), der bei den Röntgenbeugungsuntersuchungen von anderen Leiterpolysiloxanen [114, 115] erhalten wurde. Bei Pol-Leiter ½ ist dieser Reflex aufgrund der Länge der Ketten nicht deutlich zu erkennen. Da die Polymerketten von Pol-Leiter ½ deutlich kürzer sind als die von Pol-Leiter, taucht dieser Reflex nicht auf.

Andererseits passen die aus SAXS/WAXS erhaltenen Kristallstrukturen (Lamellar) für Pol-Leiter und Pol-Leiter ½ zu den Konformationen der Leiterstruktur. Leitermoleküle sind steif und flach. Demzufolge ist es möglich, die Ketten parallel zueinander zu stapeln und Lamellen aufzubauen.

3.2.3 Thermische Eigenschaften der erhaltenen Si-basierten Polyimide

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyimide präsentiert. Diese Eigenschaften werden mittels verschiedener Methoden untersucht. Die thermische Beständigkeit sowie der Schmelzpunkt aller Polyimide werden mittels STA (TG mit DSC gekoppelt) bestimmt. Außerdem werden die Schmelzpunkte mit Hilfe eines Schmelzpunktmessgeräts überprüft. Damit werden die Polyimide ermittelt, die das Anforderungsprofil erfüllen. Nur die Polyimide mit dem gewünschten Eigenschaftsprofil werden weiter untersucht (thermooxidative Beständigkeit und Kristallisationsverhalten).

3.2.3.1 Thermische Beständigkeit und Schmelztemperatur

Die thermische Beständigkeit und die Schmelzpunkte der erhaltenen Polyimide werden mit Hilfe von STA unter Argonatmosphäre untersucht. Die Zersetzungstemperatur wird in dieser Arbeit als die Temperatur, bei der ein Gewichtsverlust von 5 % auftritt, definiert. Abb. 57, 58 und 59 stellen die TG-Kurven der Monsil-basierten bzw. Monsilox-basierten bzw. Monleiter-basierten Polymere dar.

In diesen Abbildungen ist zu erkennen, dass, unabhängig vom angewendeten Dianhydrid und Isomer, die Monleiter-basierten Polyimide im Durchschnitt eine höhere thermische Beständigkeit als die monsil- und Monsilox-basierten Materialien zeigen. Diese Tendenz weist darauf hin, dass die Monleiter-basierten Polymere aus einer Leiterstruktur bestehen. Um einen Verlust des Molekulargewichts (thermische Zersetzung) eines Leiterpolymers zu verursachen, ist es notwendig, zwei chemische Bindungen zu zerbrechen. Bei einem linear-kettigen Polymer führt die Zerstörung einer Bindung in der Hauptkette zu einem Verlust im Molekulargewicht. Aus diesem Grund brauchen die Leiterstrukturen mehr Energie (höhere Temperatur), um zersetzt zu werden.

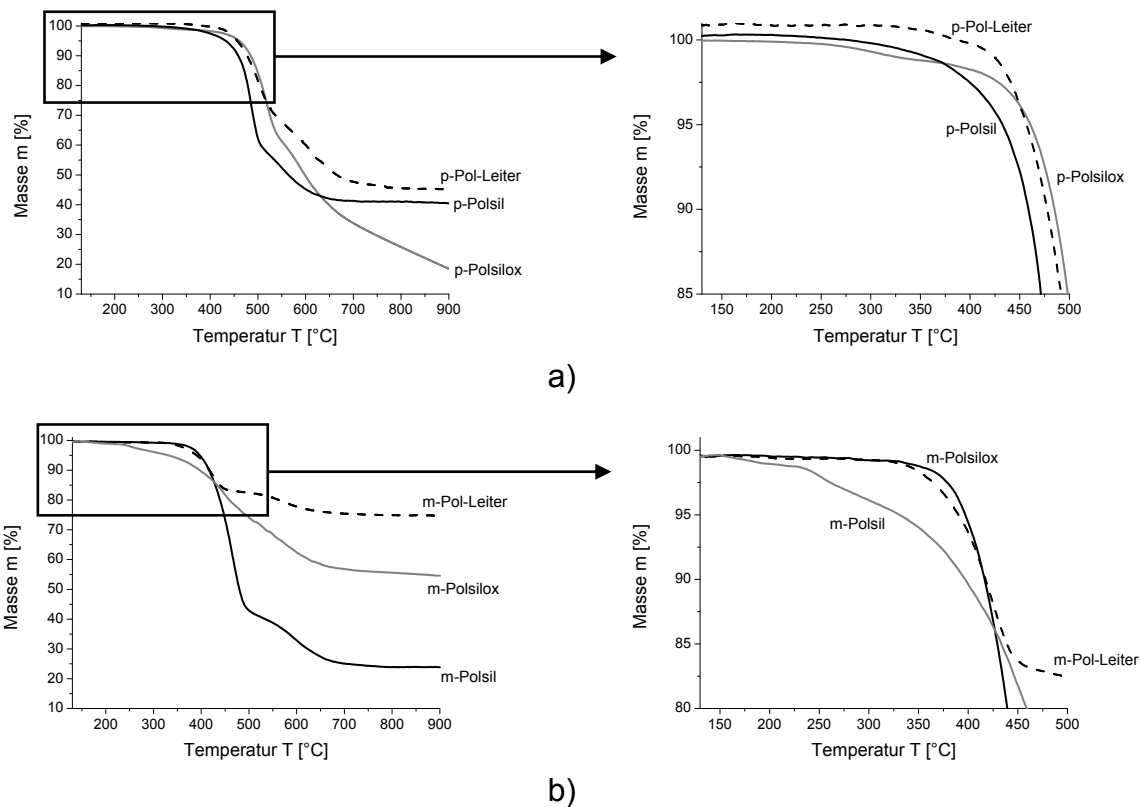


Abb. 57: TG-Kurve unter Ar-Atmosphäre der Pyromelliticdianhydrid -basierten Polymeren: a) p-Isomere, b) m-Isomere

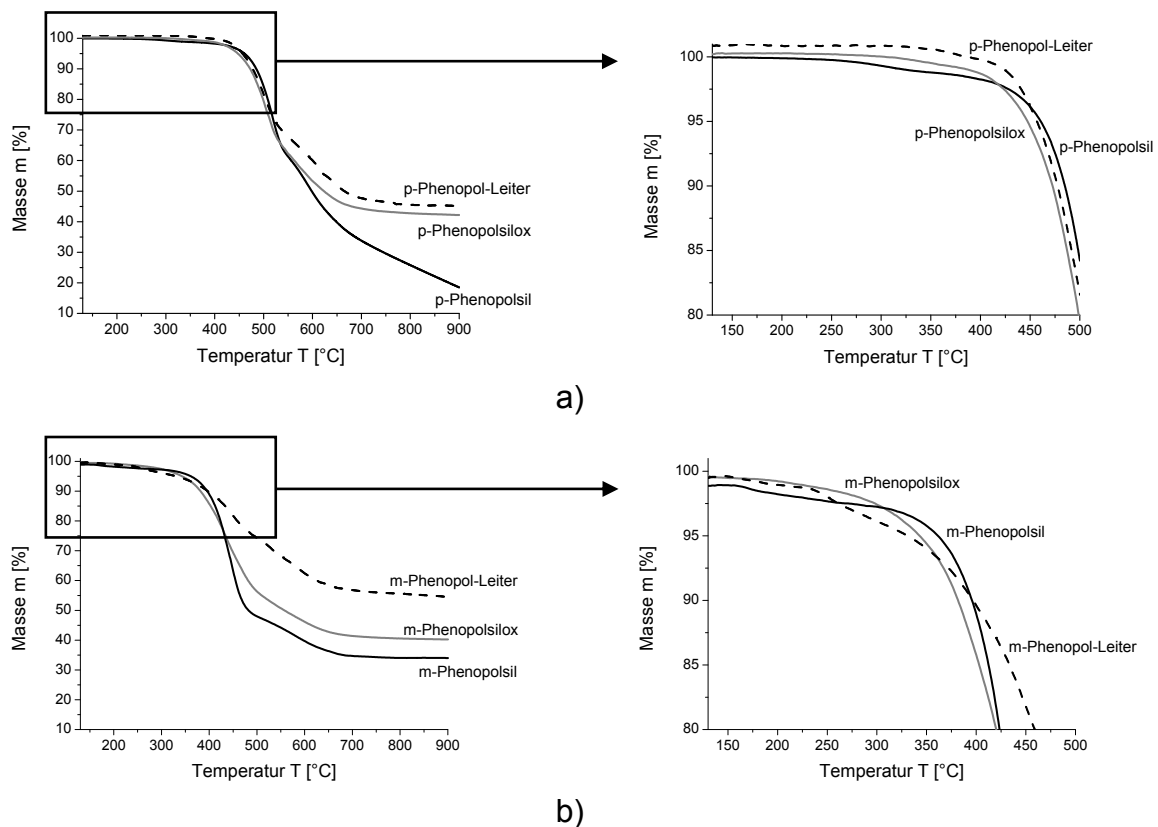


Abb. 58: TG-Kurve unter Ar-Atmosphäre der Phenodianhydrid-basierten Polymeren: a) p-Isomere, b) m-Isomere

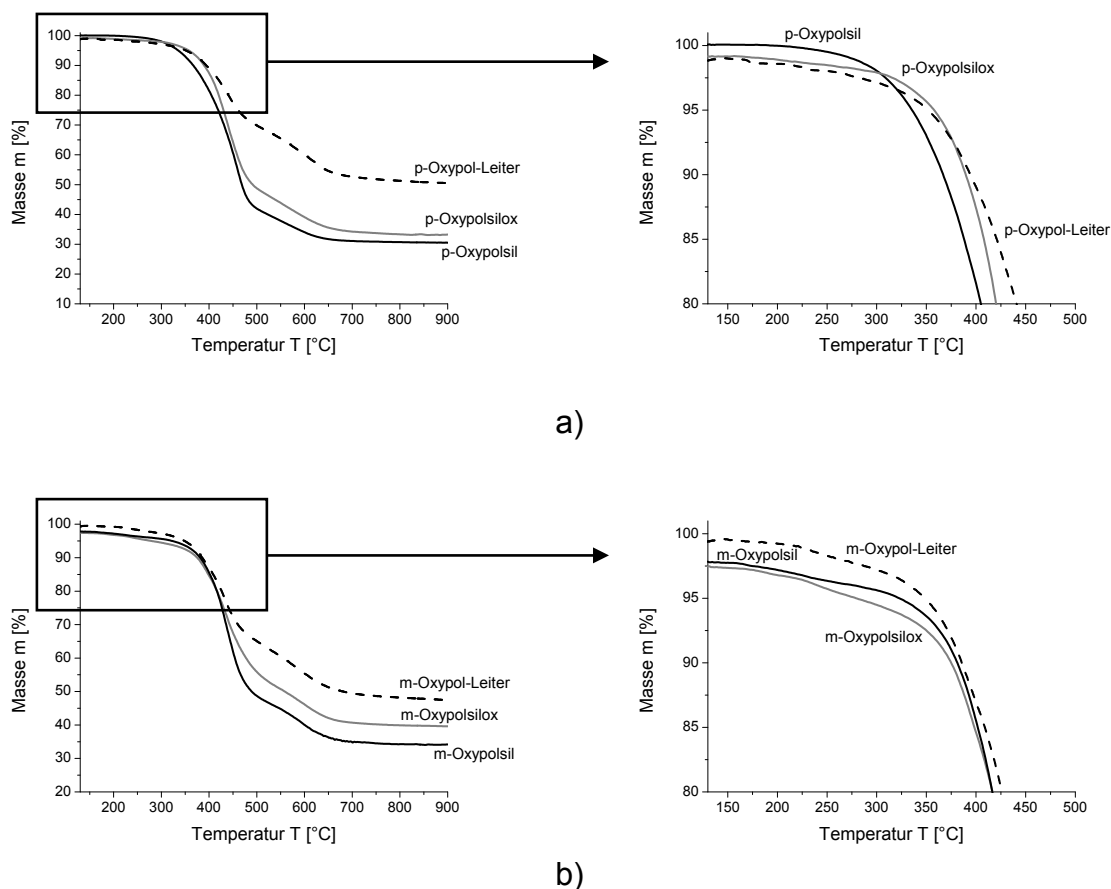


Abb. 59: TG-Kurve unter Ar-Atmosphäre der Oxydianhydrid-basierten Polymeren:
a) p-Isomere, b) m-Isomere

Nach den Monleiter-basierten Polymeren zeigen die Monsilox-basierten Polyimide die höchste thermische Beständigkeit. Dieses Verhalten ist eine Folge der hohen Stabilität der Siloxanverbindung ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) in der Hauptkette. Die E_0 dieser Bindung (444 kJ/mol) ist höher als die der Bindung Silicium-Kohlenstoff ($E_0 = 306$ kJ/mol) [12]. Demzufolge zersetzen sich die Siloxan-basierten Polymere (Monsilox- und Monleiter-basierte Materialien) bei höheren Temperaturen als die Verbindungen mit nur Silicium-Kohlenstoff-Bindungen (Monsil-basierte Polymere) in ihrer Struktur, obwohl die drei Materialien aus demselben Dianhydrid bestehen. Das weist auf einen Einfluss der eingesetzten Diamine auf die thermische Beständigkeit der erhaltenen Polyimide hin.

Die Schmelzpunkte aller Polyimide sowie ihre Löslichkeit in DMAc sind in Tabelle 17 aufgeführt. Die Schmelzpunkte werden mit Hilfe eines Schmelzpunktmessgeräts bestätigt. In Tabelle 17 ist zu erkennen, dass das eingesetzte Dianhydrid einen starken Einfluss auf die thermischen Eigenschaften des

Polyimids hat. Nur die Phenodianhydrid- und Oxydianhydrid-basierten Polyimide zeigen einen Schmelzvorgang. Dieses Verhalten ist eine Folge der Beweglichkeit innerhalb der Imideinheit je nach dem eingesetzten Dianhydrid. Der innere Teil der Imideinheit der Pyromelliticdianhydrid-basierten Polymere besteht aus einem Phenylring, der eine steife Funktionellgruppe ist. Im Gegensatz dazu besteht der innere Teil des Phenodianhydrids und des Oxydianhydrids aus einer Carbonylgruppe bzw. einem Sauerstoffatom, die bewegliche Funktionellgruppen sind. Aus diesem Grund können die Phenylgruppen der aromatischen Imideinheit der Phenodianhydrid- und Oxydianhydrid-basierten Polyimiden unabhängig voneinander rotieren, da die Carboxylgruppe und das Sauerstoffatom des Phenodianhydrids bzw. des Oxydianhydrids dies erlauben. Diese Beweglichkeit innerhalb der Imidgruppe ergibt beweglichere und flexiblere Ketten als die der Pyromelliticdianhydrid-basierten Materialien, die zu einem Schmelzvorgang führen. Die Beweglichkeit innerhalb der verschiedenen Imideinheiten ist in Abb. 60 dargestellt.

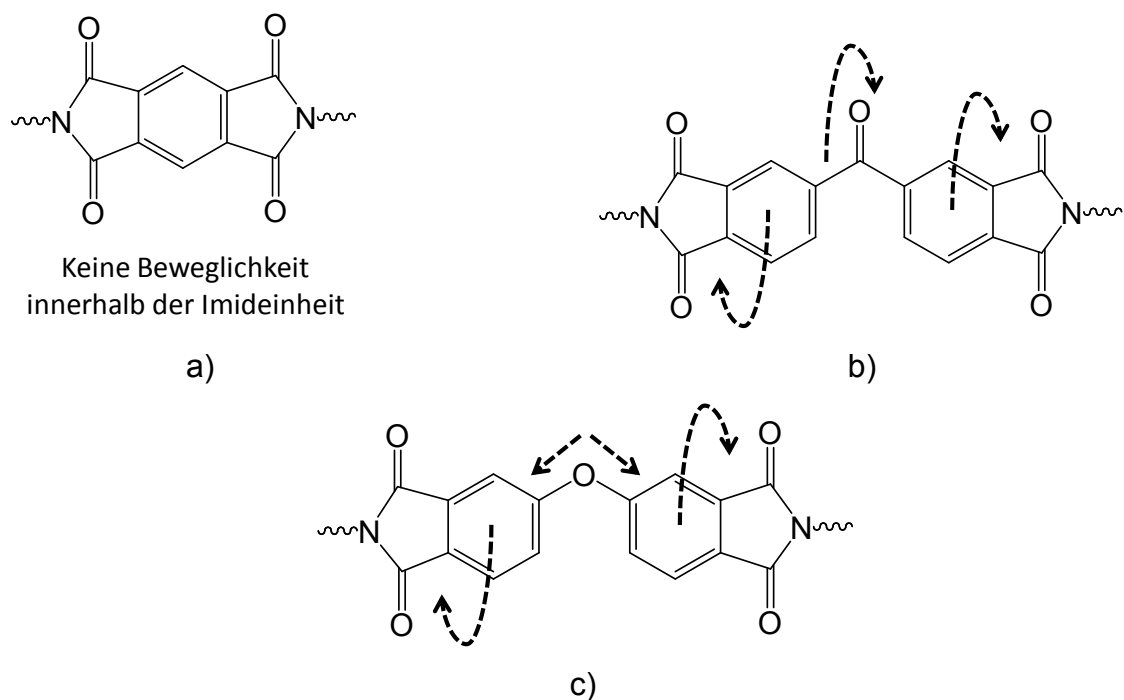


Abb. 60: Beweglichkeit der Imideinheit je nach eingesetztem Dianhydrid: a) Pyromellit, b) Phenodianhydrid, c) Oxydianhydrid

Tabelle 17: Schmelzpunkt, Zersetzungstemperatur (unter Ar-Atmosphäre) und Löslichkeit in DMAc der erhaltenen Polyimide

Polyimide	Schmelzpunkt [°C]	Zersetzungs-temperatur [°C]	Löslichkeit in DMAc
p-Polsil	Nicht schmelzbar	330	Unlöslich
m-Polsil	Nicht schmelzbar	400	Unlöslich
p-Phenopolsil	398	460	Unlöslich
m-Phenopolsil	190	343	Löslich
p-Oxypolsil	160	336	Löslich
m-Oxypolsil	140	279	Löslich
p-Polsilox	Nicht schmelzbar	421	Unlöslich
m-Polsilox	Nicht schmelzbar	392	Unlöslich
p-Phenopolsilox	390	460	Unlöslich
m-Phenopolsilox	183	361	Löslich
p-Oxypolsilox	190	358	Löslich
m-Oxypolsilox	170	323	Löslich
p-Pol-Leiter	Nicht schmelzbar	421	Unlöslich
m-Pol-Leiter	Nicht schmelzbar	400	Unlöslich
p-Phenopol-Leiter	405	460	Unlöslich
m-Phenopol-Leiter	200	361	Löslich
p-Oxypol-Leiter	235	358	Löslich
m-Oxypol-Leiter	200	323	Löslich

Das Anhydrid ist nicht der einzige Parameter, der das Schmelzverhalten bestimmt. Die thermischen Eigenschaften und die Löslichkeit der erhaltenen Polyimide hängen auch von dem Isomer des Si-haltigen Diamins ab. Polyimide, die aus derselben Dianhydrid- und Diamin-Sorte bestehen, zeigen verschiedene Schmelzpunkte, Zersetzungstemperaturen und Löslichkeiten je nach dem Isomer

(p- oder m-) des Diamins auf. Die Polymere aus dem p-Isomer des Bromanilins haben höhere Schmelzpunkte und neigen zu einer höheren thermische Beständigkeit im Vergleich zu denjenigen aus dem m-Isomer. Zum Beispiel waren die Phenodianhydrid-basierten Polyimide mit dem m-Isomer in DMAc löslich, wohingegen die entsprechenden Polymere mit dem p-Isomer unlöslich waren.

Diese Tendenzen sind eine Folge der verschiedenen räumlichen Konformationen, die die Polymere je nach dem Isomer annehmen können. Die Position der Amingruppe im m-Isomer führt zu einer sterischen Hinderung, die das Wachstum der Polymerkette während der Polymerisation verhindern. Folglich werden niedrigere Molekulargewichte in diesen Polymeren erhalten, wodurch der Schmelzpunkt und die Zersetzungstemperatur niedriger als die der Polymere mit dem p-Isomer sind. Dieses Verhalten wird schon bei aromatischen Copolyimiden festgestellt, wobei die Materialien aus m-Isomer eine niedrigere Glasübergangs- und Zersetzungstemperatur als diejenige aus dem p-Isomer gezeigt haben [7, 27, 54, 56, 59]. Außerdem führen die verschiedenen Konformationen der Amingruppen des m-Isomers zu Störungen in der Symmetrie der Polymerketten (siehe Abb. 53) dieser Materialien. Damit wird der Aufbau von einer räumlichen Anordnung, die für die Erzeugung einer kristallinen Struktur notwendig ist, beschränkt und die Solvatisierung der Polymerketten der Lösungsmittelmoleküle vereinfacht.

Die Ergebnisse der Charakterisierung der thermischen Eigenschaften und die Löslichkeit der erhaltenen Polyimide weisen darauf hin, dass das Eigenschaftsprofil der Polymere mittels des Einsatzes der verschiedenen Isomere der Si-haltigen Diamine gesteuert werden kann.

Nach den Ergebnissen wurde festgestellt, dass die Phenodianhydrid-basierten Polyimide aus dem p-Isomer des Bromanilins (p-Phenopol, p-Phenopolsilox, p-Phenopol-Leiter) das Anforderungsprofil einer thermoplastischen Verarbeitung erfüllen könnten, da diese Materialien eine Zersetzungstemperatur oberhalb 400 °C und einen Schmelzpunkt unterhalb dieser Temperatur zeigen.

3.2.3.2 Vergleich der thermischen Beständigkeit ausgewählter Si-Polyimide mit der des kommerziellen, rein organischen Polyimids Kapton®

Zurzeit werden verschiedene Polyimide synthetisiert und einige davon sind schon käuflich zu erwerben. Kohlenstoff-basierte Polyimide [6, 7, 18, 19, 25] und Poly(imide-siloxan)-Blockcopolymere [4, 41, 42, 43] sind aus der Literatur bekannt. Ein von den kommerziell erhältlichen Kohlenstoff-basierten Polyimiden ist *Kapton®* der Firma *Dupont*. Die thermischen Eigenschaften dieses Polyimids werden untersucht und mit denjenigen der ausgewählten Polyimide (p-Phenopol, p-Phenopolsilox, p-Phenopol-Leiter) verglichen. Abb. 61 stellt den Ablauf der Zersetzung dieser Materialien dar. Außerdem sind die TG-Kurven gekoppelt mit DSC von *Kapton®* und den ausgewählten Polyimiden in Abb. 62 aufgezeigt.

Beim Vergleichen dieser Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die thermische Beständigkeit von *Kapton®* höher als die der ausgewählten Si-basierten Polyimide ist. Jedoch haben diese Si-basierten Polyimide zwei große Vorteile gegenüber *Kapton®* und anderen in der Literatur genannten Polyimiden [24, 25, 27, 28, 36, 41, 48, 59, 61]:

1. Die Phenodianhydrid-basierten Polyimide aus dem p-Isomer des Bromanilins zeigen einen Schmelzvorgang bei mindestens 60 °C unter ihrer Zersetzungstemperatur. Dieser Schmelzvorgang ist mit dem endothermen Peak in den DSC-Thermogrammen zu erkennen. Dies ergibt ein thermoplastisches Verarbeitungsfenster, das ihre Verformung mittels Extrusion oder Spritzguss ermöglicht. Das Verarbeitungsfenster jedes Si-basierten Polyimids ist in der Tabelle 18 dargestellt.
2. Die Kettenstruktur der ausgewählten Polyimide führt zu keiner Mikrophasentrennung, da sie nicht aus verschiedenen Blöcken wie bei den Poly(imide-siloxan)-Blockcopolymeren besteht [5, 43, 58].

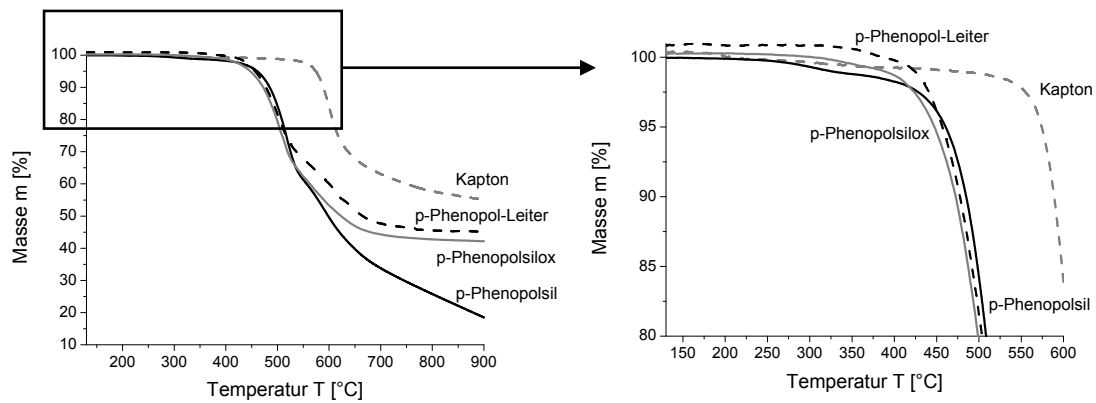


Abb. 61: TG-Kurve unter Ar-Atmosphäre des kommerziellen Polyimids Kapton® und von ausgewählten synthetisierten Polyimiden

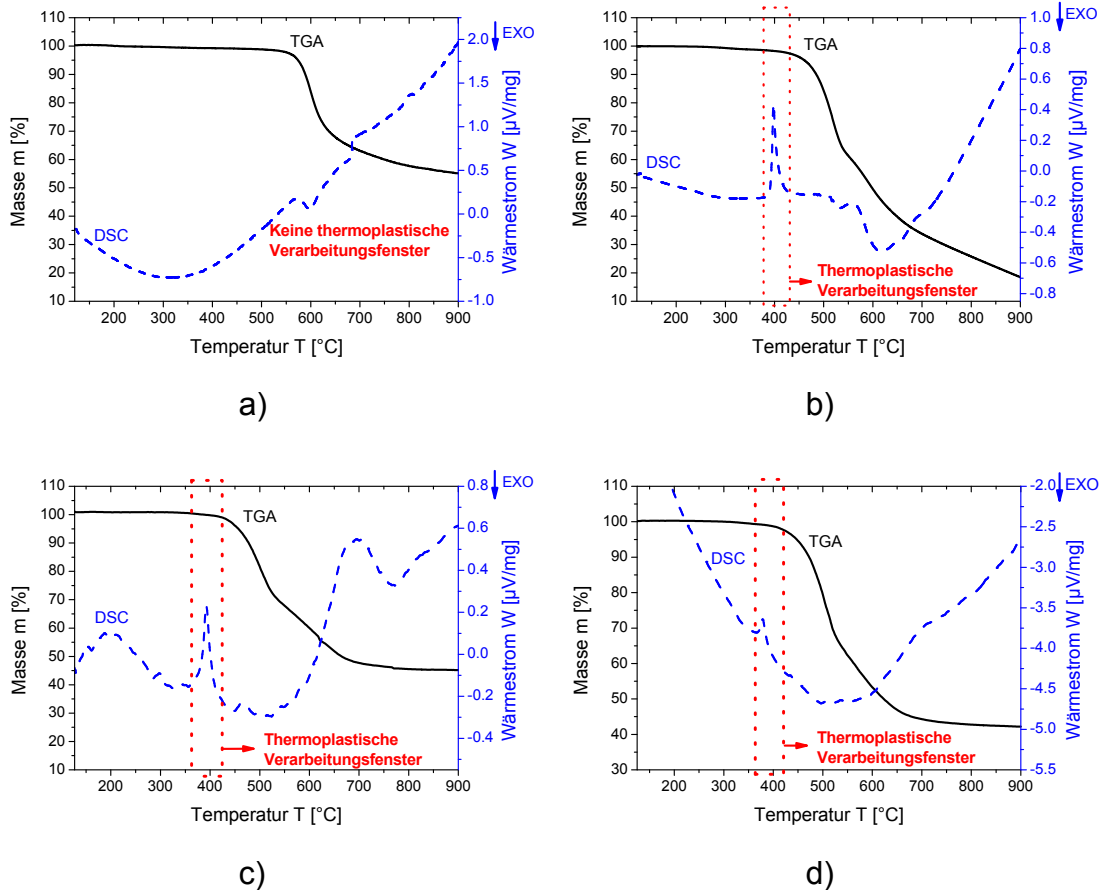


Abb. 62: TGA gekoppelt mit DSC durchgeführt unter Ar-Atmosphäre des kommerziellen Polyimids Kapton® und von ausgewählten synthetisierten Polyimiden: a) Kapton®, b) Phenopolsil, c) Phenopolsilox, d) Phenopol-Leiter

Beide Eigenschaften machen die ausgewählten Si-basierten Polyimide zu viel versprechenden Werkstoffen für die Herstellung von Bauteilen mit komplexer Geometrie für Hochtemperaturanwendungen mittels thermoplastischer Verarbeitungsmethoden.

Tabelle 18: Thermoplastische Verarbeitungsfenster ausgewählter Si-basierter Polyimide und des kommerziell erhältlichen Polyimids Kapton®

Polyimid	Schmelztemperatur [°C]	Zersetzungstemperatur [°C]	Thermoplastische Verarbeitungsfenster [°C]
<i>Kapton®</i>	Nicht schmelzbar	585	Keine
Phenopolsil	398	460	410–440
Phenopolsilox	390	460	400–440
Phenopol-Leiter	405	460	410–440

Die thermischen Eigenschaften von *Kapton®* sind eine Folge ihrer chemischen Struktur. *Kapton®* besteht aus Pyromellitdianhydrid und 4,4'-Oxydiphenylamin. Obwohl das Sauerstoffatom des 4,4'-Oxydiphenylamins die Beweglichkeit der Phenylringe, die mit dem Sauerstoffatom verbunden sind, erlaubt, sind die erhaltenen Polymerketten nicht sehr beweglich, da der innere Teil der Imideinheit aus einem Phenylring (steife funktionelle Gruppe) besteht. Aus diesem Grund ist die Beweglichkeit der Polymerketten von *Kapton®* sehr beschränkt.

Im Fall vom Phenopolsil ist die Imideinheit beweglicher als die von *Kapton®*, da die Carbonylgruppe (bewegliche funktionelle Gruppe) die Beweglichkeit der Phenylringe der Imideinheit erlaubt. Damit wird eine größere Kettenbeweglichkeit als die bei *Kapton®* erhalten. Außerdem vermeiden die Phenylseitengruppen (große Sietengruppen) des Siliciums, dass die Ketten ganz nah zueinander kommen. Somit wird die Bewegung der verschiedenen Teile der Kette von anderen Polymerketten nicht verhindert, da mehr freier Raum zwischen den Molekülen besteht. Die beweglicheren Ketten des Phenopolsils führen zu einem

Schmelzvorgang, der bei *Kapton*® nicht zu beobachten ist. Da die Komponenten von Phenopolsil auch thermisch beständig sind, wird die thermische Beständigkeit des Materials nicht beeinträchtigt.

Die Polymerketten von Phenopolsilox sind noch beweglicher als die von Phenopolsil. Neben der beweglichen Imideinheit aus dem Phenoxydianhydrid gibt es in der Struktur von Phenopolsilox eine zweite sehr bewegliche Gruppe: die Siloxaneinheit. Diese erlaubt die Beweglichkeit der beiden Siliciumatome. Damit wird eine sehr bewegliche Kettenstruktur erzeugt. Aus diesem Grund wird ein niedrigerer Schmelzpunkt als der des Phenopolsils erhalten.

Von den drei ausgewählten synthetisierten Polyimiden (Phenopolsil, Phenopolsilox und Phenopol-Leiter) zeigt Phenopol-Leiter den höchsten Schmelzpunkt. Die Leiterstruktur dieses Materials führt zu diesem Verhalten. Die Siloxaneinheit ist nicht so sehr beweglich wie die im Phenopolsilox, da die Leiterstruktur die unabhängige Beweglichkeit der beiden Siliciumatome verhindert. Trotzdem kann man einen Schmelzvorgang beobachten, da sich die Phenylringe der Imideinheiten aus dem Phenodianhydrid noch frei bewegen können und die großen Phenylseitengruppen des Siliciums die Näherung von anderen Polymerketten beschränken.

Abb. 63 stellt die chemische Struktur von *Kapton*® und den drei ausgewählten synthetisierten Polyimiden (Phenopolsil, Phenopolsilox und Phenopol-Leiter) dar. Diese Abbildung zeigt auch die beweglichen Teile jedes Moleküls.

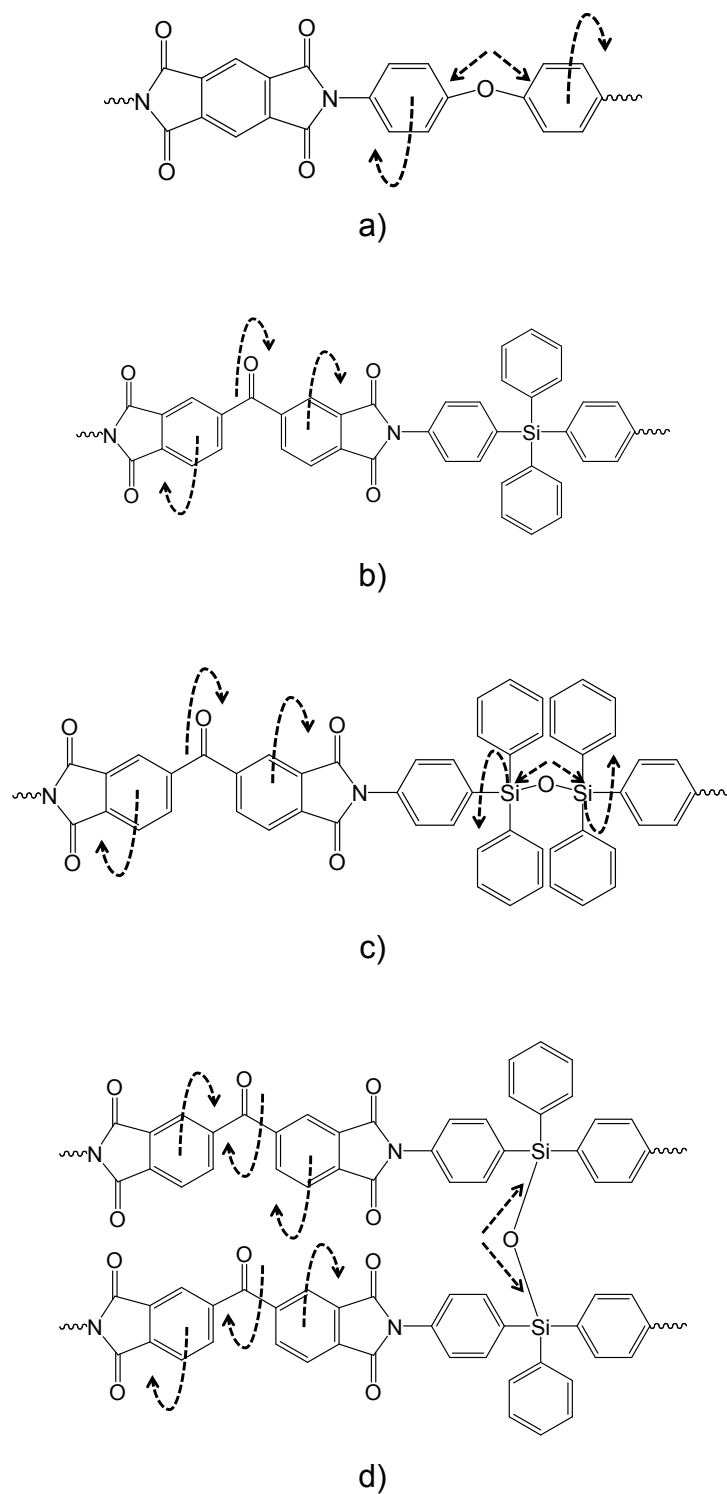


Abb. 63: Chemische Struktur von Kapton® und den ausgewählten synthetisierten Polyimiden: a) Kapton®, b) Phenopolsil, c) Phenopolsilox, d) Phenopol-Leiter

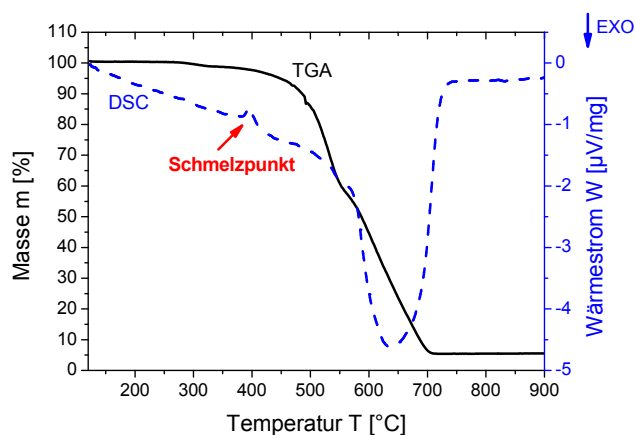
3.2.3.3 *Thermooxidative Beständigkeit und Kristallisationsverhalten ausgewählter Si-Polyimide*

Die thermooxidative Beständigkeit der ausgewählten Si-basierten Polyimide (p-Phenopol, p-Phenopolsilox, p-Phenopol-Leiter) wird mit Hilfe von STA (TG gekoppelt mit DSC) unter Sauerstoffatmosphäre bestimmt. Außerdem wird das Kristallisationsverhalten dieser Polymere mittels DSC untersucht. Die Ergebnisse dieser Charakterisierungen sagen aus, ob eine thermoplastische Verarbeitung mittels Extrusion oder Spritzguss unter typischen industriellen Bedingungen möglich ist.

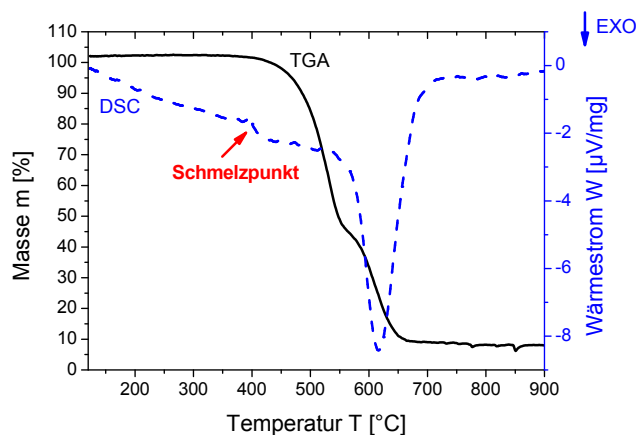
Die Ergebnisse der STA sind in Abb. 64 aufgetragen. In dieser Abb. ist mittels eines endothermen Peaks wieder zu erkennen, dass der Schmelzpunkt der Materialien bei etwa 60 °C unterhalb der Zersetzungstemperatur (großer exothermer Peak) liegt. Dieselben Tendenzen wurden auch in den STA-Messungen festgestellt, die unter Argonatmosphäre durchgeführt wurden.

Abb. 65 vergleicht den Ablauf der Zersetzung der drei ausgewählten Polyimiden unter Ar- und Sauerstoffatmosphäre. Anhand dieser Abbildung kann man feststellen, dass die Atmosphäre keinen Einfluss auf die Zersetzungstemperatur der drei Materialien aufweist. Trotzdem unterscheiden die TG-Kurven sich am Ende der Zersetzung je nach der eingesetzten Atmosphäre. Bei den Zersetzungen aller Materialien unter Sauerstoffatmosphäre sind die Massen am Ende der Zersetzung geringer als die unter Ar-Atmosphäre. Bei einer Zersetzung unter Ar-Atmosphäre werden die Kohlenstoff-haltigen Teile der Polymerkette (z. B. Phenylringe) zu Graphit und SiCN (bei Silan-basierten Polyimiden) bzw. SiOCN (bei Siloxan-basierten Polyimiden), die bis zum Ende der Zersetzung ein Feststoff bleibt. Findet die Zersetzung unter Sauerstoffatmosphäre statt, wird CO₂ als Zersetzungsprodukt statt Graphit erhalten. Da CO₂ ein Gas ist, wird es mit dem Sauerstofffluss entfernt. Somit bleibt nur das Zersetzungsprodukt der Si-haltigen Teile der Polymerketten (d. h. Silica (SiO₂)) am Ende übrig. Bei den drei ausgewählten Polyimiden ist die Masse am Ende der Zersetzung unter Sauerstoff bei etwa 5 %. Diese übrige Masse entspricht dem Anteil von Silicium in diesen Materialien nach den Ergebnissen der Elementaranalyse. Deswegen stimmen die Ergebnisse der

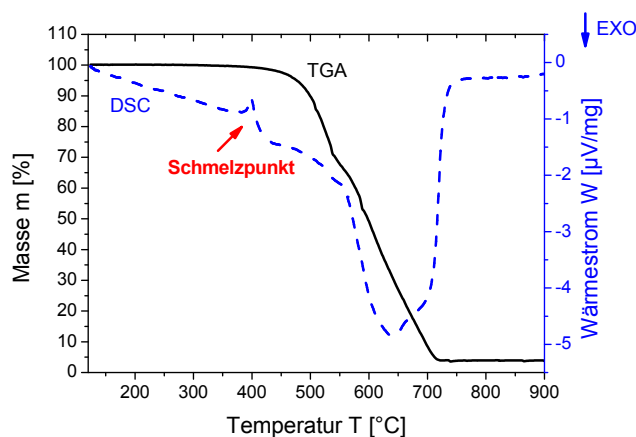
TG-Untersuchungen unter Sauerstoffatmosphäre mit denjenigen aus der Elementaranalyse überein.



a)



b)



c)

Abb. 64: TGA gekoppelt mit DSC durchgeführt unter Sauerstoffatmosphäre von ausgewählten synthetisierten Polyimiden: a) Phenopolsil, b) Phenopolsilox, c) Phenopol-Leiter

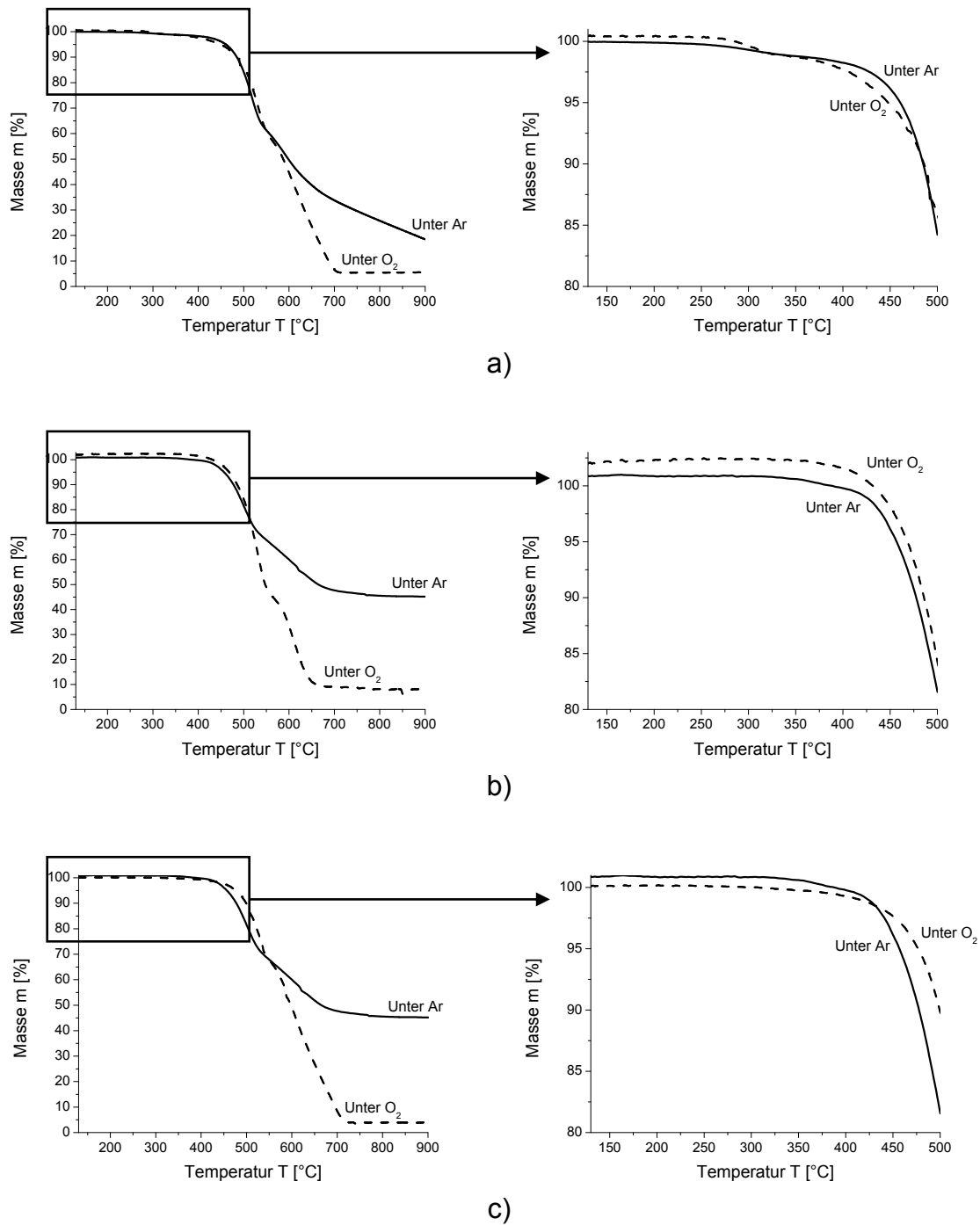


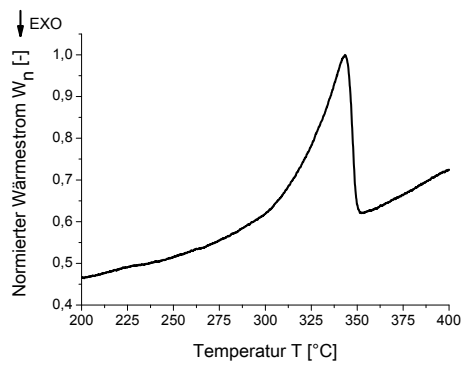
Abb. 65: Vergleich des Ablaufs der Zersetzung der drei ausgewählten Polyimiden unter Ar- und Sauerstoffatmosphäre: a) Phenopolsil, b) Phenopolsilox, c) Phenopol-Leiter

Tabelle 19 fasst die Ergebnisse der STA-Charakterisierung zusammen. Beim Vergleichen dieser Schmelzpunkte und Zersetzungstemperaturen mit denjenigen, die unter Argonatmosphäre (Tabelle 18) erhalten wurden, ist kein Unterschied zu beobachten. Die Unabhängigkeit der Zersetzungstemperatur von der eingesetzten Atmosphäre weist auf eine hohe thermooxidative Beständigkeit hin, da Sauerstoff die Zersetzungstemperatur nicht beeinflusst. Dieses Verhalten ist eine Folge der Eigenschaften der funktionellen Gruppen, aus denen die Polymerketten bestehen. Die Imideinheit der drei ausgewählten Materialien besteht aus zwei Phenylringen und einer Carbonylgruppe. Diese funktionellen Gruppen besitzen wie die Siloxan-Einheiten (in der Struktur von Phenopolsilox und Phenopol-Leiter anwesend) eine hohe Oxidationsbeständigkeit [12, 79, 106], die auf das Endpolymer übertragen wird.

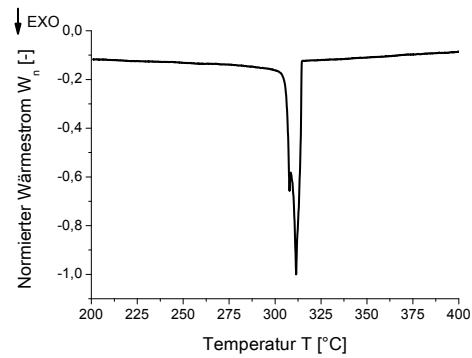
Tabelle 19: Schmelzpunkt und Zersetzungstemperatur unter Sauerstoffatmosphäre ausgewählter Polyimide

Polyimid	Schmelzpunkt [°C]	Zersetzungstemperatur [°C]
p-Phenopolsil	398	460
p-Phenopolsilox	390	457
p-Phenopol-Leiter	405	460

Das Kristallisationsverhalten der ausgewählten Si-basierten Polyimide wurde mittels DSC unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Die erhaltenen DSC-Thermogramme sind in Abb. 66, 67 und 68 dargestellt. In allen Fällen können die typischen Eigenschaften eines Schmelz-Kristallisationsvorgangs beobachtet werden. Beim Aufheizen tauchen endotherme Peaks auf, und bei der Abkühlung sind exotherme Vorgänge zu erkennen. Außerdem tauchen die endothermen Signale bei höheren Temperaturen auf. Diese Eigenschaften sind Hinweise auf einen Schmelz-Kristallisationsvorgang, der die thermoplastische Verarbeitung aller ausgewählten Polyimiden ermöglichen könnte [16].

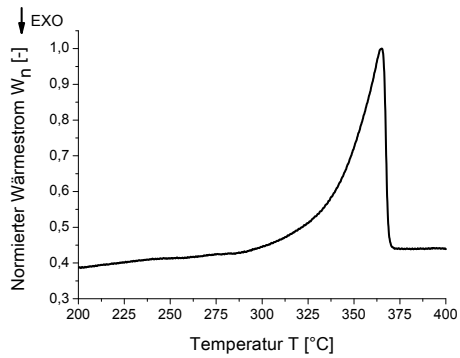


a)

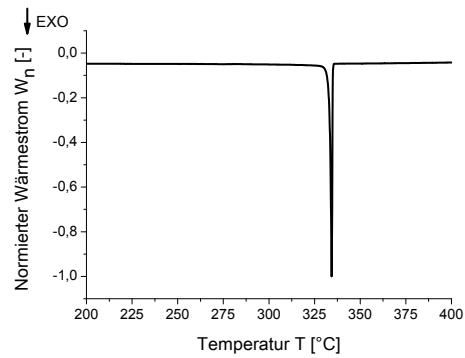


b)

Abb. 66: DSC-Thermogramme von Phenopolsil: a) Aufheizen und b) Abkühlung

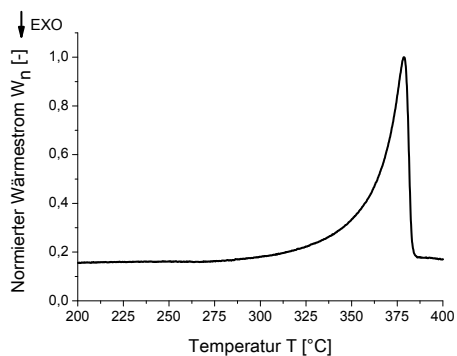


a)

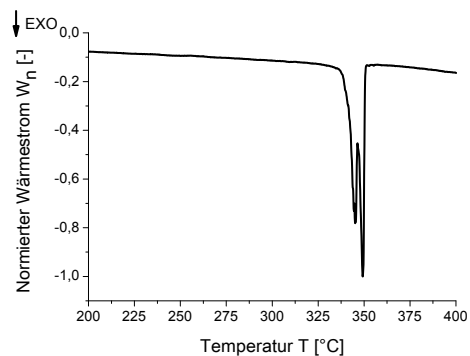


b)

Abb. 67: DSC-Thermogramme von Phenopolsilox: a) Aufheizen und b) Abkühlung



a)



b)

Abb. 68: DSC-Thermogramme von Phenopol-Leiter: a) Aufheizen und b) Abkühlung

Andererseits ist in den DSC-Thermogrammen zu erkennen, dass die Kristallisationsvorgänge der Polyimide sich untereinander unterscheiden. Das weist darauf hin, dass es sich um drei verschiedene Materialien handelt. Phenopolsil (Abb. 66 b)) und Phenopol-Leiter (Abb. 68 b)) zeigen zwei exotherme Signale, wohingegen bei Phenopolsilox nur ein Peak auftaucht. Weil nur ein endothermer Peak zu beobachten ist, handelt es sich bei den exothermen Signalen bei Phenopolsilox und Phenopol-Leitern nicht um zwei verschiedene Kristallstrukturen. Stattdessen entsprechen die exothermen Signale verschiedenen Kristallgrößen aus derselben Kristallstruktur. Die Form der Kristallisationsexotherme kann als eine Kristallgrößenverteilungskurve betrachtet werden, da sie der ausgegebenen Energiemenge für den Kristallaufbau bei einer bestimmten Temperatur entspricht. Am Anfang der Kristallisation sind die Kristallstrukturen klein und wachsen im Verlauf der Abkühlung. Aus diesem Grund entspricht der Anfang der Exotherme der ausgegebenen Energie für den Aufbau der kleinsten Kristallstrukturen und das Ende entspricht der für den Aufbau der größten Kristalle. Je mehr Energie bei einer bestimmten Temperatur ausgegeben wird, desto größer wird der Anteil von Kristallstrukturen mit derselben Größe sein.

In dieser bimodalen Kristallgrößenverteilung bei Phenopolsil und Phenopol-Leiter ist der Anteil von kleinen Kristallen größer, da der höchste Peak bei höheren Temperaturen als der kleinste Peak auftaucht. Trotzdem ist der Unterschied in der Kristallgröße bei Phenopol-Leiter größer als bei Phenopolsil. Deswegen sind die zwei Minima der Exotherme bei Phenopol-Leiter deutlich zu erkennen, und bei Phenopolsil taucht der Peak der großen Kristalle (307 °C) als eine Schulter neben dem der kleinen Kristalle (312°C) auf.

Die Unterschiede in den DSC-Thermogrammen sind eine Folge der verschiedenen chemischen Strukturen der ausgewählten Polyimide. Die Si-O-Bindung ($W_B = 143^\circ$ [12]) in der Phenopolsiloxstruktur ist beweglicher als die Si-C-Bindung ($W_B = 114^\circ$ [12]) der Phenopolsilketten, weil sie einen höheren Bindungswinkel hat. Der höhere Winkel ermöglicht die freie Bewegung der Kettensegmente, da sterische intramolekulare Hinderungen kaum stattfinden können. Deswegen können sich die Segmente der Kette des Phenopolsiloxs freier als die der Phenopolsilketten bewegen. Somit ist eine räumliche Anordnung und Symmetrie

rie bei Phenopolsilox schwer aufzubauen und nur kleine Kristallstrukturen mit ungefähr derselben Größe können erzeugt werden. Aus diesem Grund ist die Exotherme bei Phenopolsilox als ein dünner Peak aufgetaucht (d. h. dünne Kristallgrößenverteilung [16]).

Die Segmente der Phenopol-Leiter-Ketten können sich wegen der Sauerstoffbrücke zwischen den parallelen Ketten nicht so frei bewegen. Folglich ist die freie Rotation der Kettensegmente dieser Polyimide im Vergleich zu Phenopolsilox verhindert, und der Aufbau einer räumlichen Anordnung und Symmetrie an der Polymerkette entlang ist einfacher. Damit können die Kristalle wachsen und die bimodale Kristallgrößenverteilung erreichen.

Die Ergebnisse der DSC-Charakterisierung sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Anhand dieser Tabelle kann man feststellen, dass p-Phenopol-Leiter den höchsten Schmelzpunkt aufweist. Dieses Verhalten ist eine Folge der Leiterstruktur dieses Materials. Wie schon erwähnt wird die Beweglichkeit der Siloxaneinheit von Phenopol-Leiter verhindert. Außerdem ist zu erwarten, dass das Molekulargewicht dieses Materials deutlich höher als das von Phenopolsil und Phenopolsilox ist, da das Material aus zwei zueinander parallelen Polymerketten besteht. Das größere Molekulargewicht im Vergleich zu Phenopolsil und Phenopolsilox sowie die Hinderung der Beweglichkeit der Siloxaneinheit machen höhere Energiemengen notwendig, um die Bewegung der Polymerketten zu ermöglichen.

Tabelle 20: Schmelz- und Kristallisationspunkt ausgewählter Polyimide (mittels DSC bestimmt)

Polyimid	Schmelzpunkt [°C]	Kristallisations- punkt 1 [°C]	Kristallisations- punkt 2 [°C]
p-Phenopolsil	343	312	307
p-Phenopolsilox	365	334	Nicht zu erkennen
p-Phenopol-Leiter	378	349	344

Obwohl die Phenopolsiloxketten beweglicher sind als die von Phenopolsil, wurde bei Phenopolsil ein niedrigerer Schmelzpunkt beobachtet. Die Siloxaneinheit von Phenopolsilox hat als Seitengruppen vier Phenylgruppen, wohingegen die Silaneinheit nur aus zwei Phenylringen besteht. Das macht die Siloxaneinheit schwerer als die Silaneinheit. Damit sind höhere Energiemengen notwendig (höhere Temperatur), um sie zu bewegen. Aus diesem Grund wurde bei Phenopolsil ein niedrigerer Schmelzpunkt erhalten.

Andererseits kann man beim Vergleichen der Schmelzpunkte aus den DSC-Untersuchungen mit denjenigen der STA-Messungen (Tabellen 18 und 20) erkennen, dass sich beide Ergebnisse voneinander unterscheiden. Diese Unterschiede stammen von der Auflösung der beiden Geräte. Für die Untersuchung von exo- und endothermen Prozessen ist die Auflösung eines DSC höher als die einer STA. Jedoch ermittelt nur die STA Informationen über die Beziehung zwischen den endo- und exothermen Vorgängen mit den Gewichtsverlusten. Aus diesem Grund müssen die thermoplastischen Verarbeitungsfenster von Tabelle 18 mit den DSC-Ergebnissen korrigiert werden, um den genauen Verarbeitungsbereich zu bestimmen. Diese korrigierten thermoplastischen Verarbeitungsfenster sind in Tabelle 21 dargestellt. Nach der Korrektur ist zu erkennen, dass die erhaltenen Verarbeitungsfenster eine thermoplastische Formgebung für alle ausgewählten Si-basierten Polyimide ermöglicht.

Tabelle 21: Korrigierte thermoplastische Verarbeitungsfenster ausgewählter Si-basierter Polyimide

Polyimid	Schmelztemperatur [°C]	Zersetzungstemperatur [°C]	Thermoplastische Verarbeitungsfenster [°C]
Phenopolsil	343	460	355–440
Phenopolsilox	365	460	375–440
Phenopol-Leiter	378	460	390–440

Andererseits sind die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen in Übereinstimmung mit denen der Röntgengbeugungsuntersuchungen. Die DSC-Thermogramme weisen darauf hin, dass die Beweglichkeit der Kettensegmente

am meisten bei der Phenopol-Leiter-Struktur beschränkt wird. Deswegen zeigt dieses Material den höchsten Schmelzpunkt und die bimodale Kristallgrößenverteilung, in der der Anteil von kleinen Kristallen der höchste ist. Dieses Verhalten passt zu der Leiterstruktur, die nach den Ergebnissen der Röntgenbeugungsuntersuchungen vorgeschlagen wird.

4. Fazit und Ausblick

Zur Entwicklung eines thermoplastischen Si-basierten Polymers mit hoher thermischer Beständigkeit werden zwei Lösungsansätze verfolgt: a) Untersuchung der rheologischen Eigenschaften zweier kommerzieller Polysilazane und b) die Synthese neuartiger Si-haltiger Polyimide. Für die Auswahl der geeignetsten Lösung werden die Eigenschaften der erhaltenen Werkstoffe und die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens berücksichtigt. In diesem Zusammenhang werden die Temperaturen ab 250 °C als Hochtemperaturumgebungen definiert. Außerdem wird die Temperatur, bei der ein Massenverlust des Materials von 5 % auftritt, als Zersetzungstemperatur betrachtet.

Die aus der Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften durch Änderung der Oberflächengröße der in direktem Luftkontakt stehenden Proben erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass die Vernetzungsprozesse bei beiden, *Ceraset PURS®* und *Ceraset HTT1800®*, durch die Anwesenheit von Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden. DSC- und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Luftfeuchtigkeit mit beiden Werkstoffen reagiert, zu einer Hydrolyse der Silazanverbindung und einer weiteren Polykondensation führt, um Siloxaneinheiten zu erzeugen. Des Weiteren zeigen diese Ergebnisse, dass bei den untersuchten Temperaturen (unterhalb von 140 °C) in beiden Werkstoffen keine thermisch-aktivierte Vernetzungsreaktion ablief. Jedoch hängen die Effekte der Luftfeuchtigkeit auf den Vernetzungsprozess stark von der Art der Polysilazane ab.

Die Vernetzungsreaktion von *Ceraset PURS®* ist stärker von der Luftfeuchtigkeit beeinflusst als die von *Ceraset HTT1800®*. Bei Luftkontakt zeigt *Ceraset PURS®* eine Vernetzungsreaktion bei niedrigeren Temperaturen (100 °C) und weist stärkere Unterschiede in den Ableitungen der komplexen Viskosität nach der Zeit bei Änderung der Oberflächengröße in direktem Luftkontakt auf. Ersteres ist mit der für den Start der Reaktion (Reaktivität) notwendigen Energiemenge verbunden, während Letzteres die Menge an verfügbarem Wasser bestimmt, um abzulaufen.

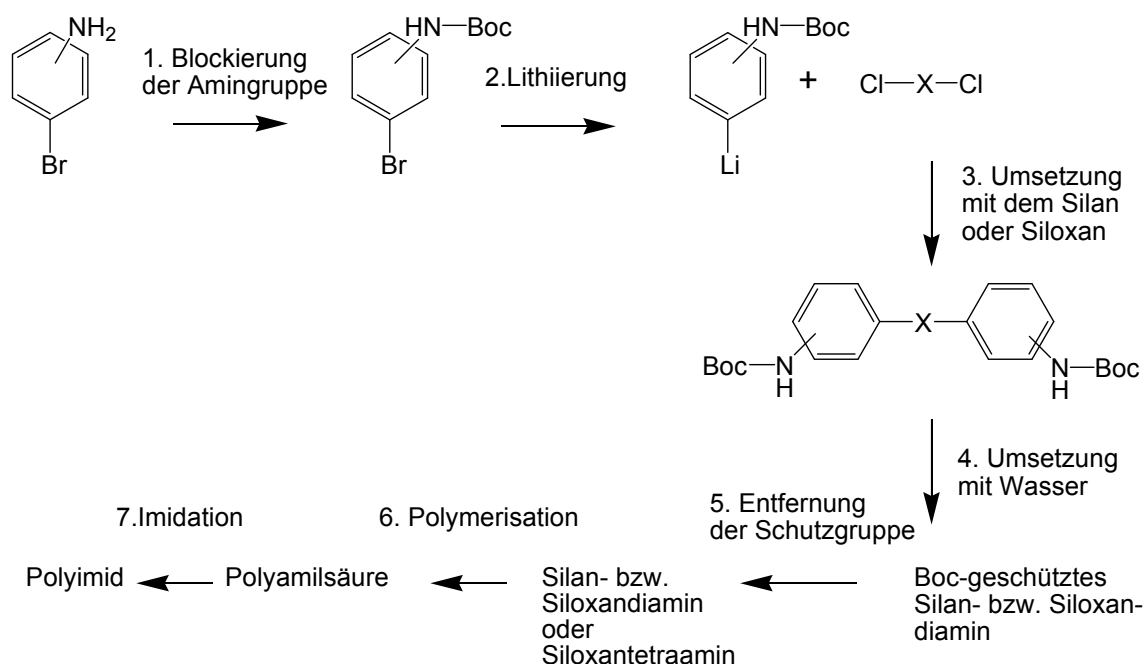
Schließlich zeigen die in dieser Studie erzielten Ergebnisse, dass nicht nur die Reaktivität der Werkstoffe die Entwicklung der Vernetzungsreaktion beeinflusst. Die Wasserdiffusion in den vernetzten Werkstoffen bestimmt sie ebenso erheblich. Wird die Wasserdiffusion aufgehalten, wird der Vernetzungsprozess mit der Zeit gestoppt, und er wird in einer inhomogenen Weise in der Probe ablaufen. In diesem Zusammenhang weist das Wasser in dem vernetzten *Ceraset HTT1800®* oberhalb von 140 °C eine höhere Diffusion auf und führt zu höheren Vernetzungsgraden als die für diesen Werkstoff bei niedrigeren Temperaturen beobachteten.

Nach den vom Lieferanten bereitgestellten Informationen liegt der einzige Unterschied zwischen *Ceraset PURS®* und *Ceraset HTT1800®* in dem in der *Ceraset PURS®*-Struktur vorliegenden 0.05 % Phenylisocyanat. Deshalb wird erwartet, dass die beobachteten Unterschiede hinsichtlich des Einflusses der Luftfeuchtigkeit auf die Vernetzungsreaktion bei beiden Werkstoffen eine Folge des Phenylisocyanats sind, welches die Eigenschaften von *Ceraset PURS®* erheblich ändert.

Die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Vernetzung und weitere eventuelle thermoplastische Verarbeitung beider Polysilazane unter inerter Atmosphäre durchgeführt werden muss. Ansonsten wandeln sich die Polysilazane zu Polysiloxanen wegen der Luftfeuchtigkeit um, dadurch wird die Vernetzungsreaktion schwer zu steuern und kein homogen schmelzbarer Feststoff erhalten. Außerdem kommt dieselbe Problematik wieder infrage bei einer thermoplastischen Verarbeitung, bei der die Oberfläche der geschmolzenen Polysilazane wegen der Luftfeuchtigkeit und Temperatur hydrolysiert werden könnte. Aus diesem Grund ist dieses Herstellungsverfahren weder wirtschaftlich noch geeignet für die gewünschte Anwendung. Deswegen wird dieser Lösungsansatz nicht weiter verfolgt.

Der wichtigste anwendungsrelevante Beitrag dieser Arbeit für die Entwicklung Si-haltiger Polymere ist eine Synthesemethode für die Herstellung isomerenreiner thermoplastischer Si-basierter (Silan oder Siloxaneinheiten)

Polyimide mit hoher thermischer Beständigkeit, die mittels Extrusion oder Spritzguss verarbeitet werden können. Die entwickelte Synthese ist in Schema 7 zusammengefasst:



Schema 7: Grafische Zusammenfassung der entwickelten Synthesemethode für die Herstellung von Si-basierten Polyimiden

Diese Methode ergibt nicht nur linearkettige Moleküle, sondern auch Leiterstrukturen. In diesem Zusammenhang wird durch die Auswahl der Ausgangsmaterialien Einfluss auf das Eigenschaftsprofil der Thermoplasten (mechanische, thermische Eigenschaften) ermöglicht. Die erhaltenen thermoplastischen Polyimid-basierten Kunststoffe zeigen eine Schmelztemperatur im Bereich von 190 °C–340 °C, sowie eine Zersetzungstemperatur im Bereich von 279 °C–460 °C.

Die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen und der Elementaranalyse weisen darauf hin, dass die entwickelte Synthesemethode die Herstellung von isomerenreinen Di- oder Tetraaminen mit hoher Ausbeutung ermöglicht. Außerdem liefern die Ergebnisse der Röntgenbeugungscharakterisierung Hinweise darauf, dass aus den erhaltenen Tetraaminen Leiterpolymere entstehen.

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften mittels STA ermittelt, dass der Schmelzpunkt der erhaltenen Endpolymere von zwei Parametern abhängt: a) eingesetztes Dianhydrid und b) Isomer in der Aminstruktur. Mit Rücksicht auf das angewendete Dianhydrid ist zu beobachten, dass nur die 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid- und 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid-basierten Materialien einen Schmelzpunkt unter ihrer Zersetzungstemperatur gezeigt haben. Je nach Material kann dieser Schmelzpunkt im Bereich von 140 °C–400 °C liegen. Außerdem ergeben die STA-Messungen, dass die Polyimide mit p-Isomer in ihrer Struktur eine höhere Schmelztemperatur als die aus demselben Dianhydrid mit dem m-Isomer im Amin haben.

Andererseits liefern die STA-Untersuchungen darüber Hinweise, dass die Tetraamin-basierten Polyimide Leiterstrukturen haben. Diese Polyimide weisen eine höhere thermische Beständigkeit auf als die vergleichbaren linearkettigen Polymere. Je nach Polymer liegt die Zersetzungstemperatur dieser Strukturen im Bereich von 279 °C–460 °C. Bei einer Leiterstruktur ist die Zerstörung von zwei chemischen Bindungen notwendig, um eine Abnahme im Molekulargewicht zu verursachen. Deswegen werden höhere Energiemengen (höhere Temperaturen) gebraucht. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der STA-Messungen übereinstimmend mit denen der Röntgenbeugungsuntersuchungen.

Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften unter inerter und Sauerstoffatmosphäre der erhaltenen Polyimide ermittelt, dass die Materialien aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und den Si-basierten Di- bzw. Tetraaminen mit dem p-Isomer in ihrer Struktur das Anforderungsprofil erfüllen. Diese Materialien zeigen einen Schmelzpunkt je nach Polyimid im Bereich von 340 °C–380 °C und eine Zersetzungstemperatur von etwa 460 °C. Das ergibt ein thermoplastisches Verarbeitungsfenster unter normaler Atmosphäre zwischen 50 °C und 85 °C.

Beim Vergleichen der thermischen Beständigkeit dieser Polyimide mit der der Kohlenstoff-basierten Polyimide fällt auf, dass die Kohlenstoff-basierten Materialien eine höhere Zersetzungstemperatur zeigen. Trotz dieser Eigenschaft haben die erhaltenen Si-basierten Polyimide Vorteile gegenüber Kohlenstoff-basierten

Materialien. Viele der Kohlenstoff-basierten Hochtemperaturpolymere können nicht als Homopolymer thermoplastisch verarbeitet werden, womit die Wirtschaftlichkeit des Formgebungsverfahrens eingeschränkt wird. Andererseits müssen Comonomere und monofunktionelle Endgruppen bei der Synthese von Kohlenstoff-basierten Polyimiden eingesetzt werden, um die thermoplastische Verarbeitung zu ermöglichen. Beide Methoden haben eine schlechte Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Endmaterials.

Die erhaltenen Si-basierten Polyimide können als Homopolymer thermoplastisch verarbeitet werden, damit eine Phasentrennung in der Materialstruktur und eine strikte Einhaltung der Stöchiometrie der Monomere bei der Synthese vermieden werden können. Außerdem müssen keine monofunktionellen Endgruppen bei der Synthese der Homopolymere eingesetzt werden, um das Molekulargewicht zu steuern. Auf diese Weise wird die Molekulargewichtsverteilung nicht beeinflusst und das Entstehen von Oligomeren wird eingeschränkt.

Die entwickelte Synthesemethode ergibt thermoplastische Si-basierte Polyimide ohne schlechte Auswirkungen weder auf ihre thermische Beständigkeit noch auf ihre mechanischen Eigenschaften des Endpolymers. Damit erfüllen die erhaltenen Polyimiden aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und die Si-basierten Di- bzw. Tetraaminen mit dem p-Isomer in ihrer Struktur das Anforderungsprofil für ihren Einsatz als Werkstoffe in Hochtemperaturanwendungen. Aus diesem Grund sind diese Materialien geeignet für die wirtschaftliche Herstellung von Bauteilen für den Motorraum von Kraftfahrzeugen, in der eine hohe thermische und chemische Beständigkeit sowie eine gute mechanische Stabilität bei hohen Temperaturen erforderlich sind.

Die Entwicklung neuartiger thermoplastischer Si-basierter Polyimide mittels der entwickelten Synthesemethode ist noch nicht abgeschlossen. Die erhaltenen Si-basierten Di- bzw. Tetraamine können mit anderen Dianhydriden umgesetzt werden, damit andere thermische Eigenschaftsprofile erzeugt werden können. Der Einsatz von Fluor-haltigen aromatischen Dianhydriden könnte den Schmelzpunkt weiter senken und interessante hydrophobe Eigenschaften einbringen.

Andererseits steht die Herstellung von neuartigen Si-basierten Hexaminen noch aus. Diese Hexaamine, deren Struktur in Abb. 69 gezeigt wird, sind interessante Bausteine für die Herstellung von dreidimensionalen Strukturen wie Würfeln oder Kubanen. Dieses neuartige Konzept zur Herstellung Si-basierter Polymere besitzt ein großes Potential. Die dreidimensionalen Polymerstrukturen könnten eine sehr hohe thermische Beständigkeit sowie thermoplastische Eigenschaften aufweisen. Trotzdem sind diese hypothetischen Eigenschaften zu prüfen.

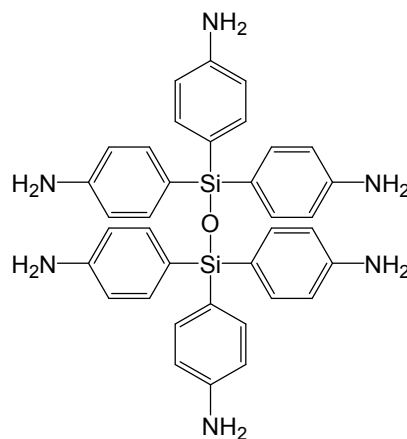


Abb. 69: Struktur eines Si-haltigen Hexamins für die Herstellung von dreidimensionalen Netzwerken mit Imideinheiten

5. Zusammenfassung

Temperaturen ab 250 °C sind als Hochtemperaturumgebungen für Polymere definiert, da viele davon bei diesen Temperaturen nicht mehr bestehen. Trotzdem gibt es einige Polymere, deren Glasübergangs- und Zersetzungstemperatur (Zersetzungstemperatur heißt die Temperatur, bei der ein Massenverlust des Materials von 5 % auftritt) ihren Einsatz als Werkstoffe in diesem Temperaturbereich ermöglichen. Diese Polymere werden als Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit bezeichnet und werden in der Herstellung von Bau- und elektronischen Komponenten der Hochtemperaturumgebungen von Kraftfahr- und Flugzeugen angewendet. Der Einsatz dieser Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit führt zu einer Gewichtsabnahme der Baukomponenten, ohne die Sicherheit dieser Transportmittel zu beeinträchtigen. Damit wird ihre Wirtschaftlichkeit verbessert, da der Kraftstoffverbrauch reduziert wird.

Für ihren Einsatz als Werkstoffe in Hochtemperaturumgebungen des Motorraums von Kfz sollen die Hochleistungspolymere ein isotropes mechanisches Eigenschaftsprofil sowie eine Bruchdehnung im Bereich von 6 % bis 10 % aufweisen. Außerdem sollen diese Materialien hydrolyse- und medienbeständig (besonders gegen Öl und Bremsflüssigkeit) sein und kein Wasser aufnehmen. In Bezug auf die thermischen Eigenschaften sollen die Polymere das folgende Profil erfüllen:

- Glasübergangstemperatur: höher als 100 °C
- Schmelztemperatur: etwa 300 °C
- Zersetzungstemperatur: erst ab 400 °C
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient: kleiner als $60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Mit Rücksicht auf die Vorteile des Einsatzes von Hochleistungspolymeren mit hoher thermischer Beständigkeit als Werkstoffe wird eine thermoplastische Verarbeitung dieser Materialien oft erwünscht, weil sie schneller und wirtschaftlicher als eine duroplastische Verarbeitung ist. Die Einbringung thermoplastischer Eigenschaften in diese Polymere ist kompliziert, da beide Eigenschaften norma-

lerweise nicht miteinander kompatibel sind. Um ein thermoplastisches Verhalten zu erhalten, müssen die Polymerketten beweglich sein. Aus diesem Grund werden bewegliche Teile in die Struktur der Hochleistungspolymere eingebracht. Leider besitzen viele bewegliche Teile eine niedrigere thermische Beständigkeit als die der Hochleistungspolymere, sodass die thermischen Eigenschaften des gesamten Materials beeinträchtigt werden. Andererseits ermöglicht der Einsatz von Comonomeren die thermoplastische Verarbeitung von einigen Hochleistungspolymeren. Leider kann der chemische Unterschied zwischen beiden Comonomeren zu Phasentrennung führen, wodurch die Eigenschaften des Endmaterials ebenfalls negativ beeinflusst werden.

In diesem Zusammenhang berichtet die vorliegende Arbeit über die Synthese von neuartigen beweglichen und thermisch stabilen Bausteinen (isomerenreine Si-basierten Di- bzw. Tetraamine) für die Herstellung von thermoplastischen Polyimiden (als Homopolymere) mit hoher thermischer Beständigkeit. Auf diese Weise überwinden die entwickelten Materialien die oben genannten Nachteile der Copolymere und des Einsatzes beweglicher Teile mit niedriger thermischer Beständigkeit.

Außerdem bietet die entwickelte Synthesemethode noch einen großen Vorteil: isomerenreine Si-basierte Di- bzw. Tetraamine werden in hohen Ausbeutungen (~90 %) erhalten. Typische Nitrierungsmethoden ergeben nur eine Mischung aus m- und p-Isomeren, die die mechanischen Eigenschaften des Endpolymers beeinträchtigt.

Andererseits liefert diese Arbeit noch einen wichtigen Beitrag im Bereich der preparativen Polymerchemie, da sie zum ersten Mal über die Synthese von Leiterpolysiloxanen mit Imideinheiten als Teil ihre zwei parallelen Hauptketten berichtet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines thermoplastischen Si-haltigen Polymers mit hoher thermischer Beständigkeit (d. h. Zersetzungstemperatur erst ab 400 °C) zum Einsatz als Werkstoff in Kraftfahrzeugteilen (Motorraum). Die Formgebung dieser Teile soll mittels Extrusion oder Spritzguss

erfolgen und muss wirtschaftlich sein. Außerdem muss dieses Material das oben genannte Anforderungsprofil in Bezug auf die thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften erfüllen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Lösungsansätze durchgeführt: a) die Untersuchung der Vernetzungsreaktion von zwei kommerziellen Polysilazanen, um einen schmelzbaren teilvernetzten Feststoff herzustellen und b) die Synthese neuartiger thermoplastischer Si-haltiger Polyimide.

Zur Entwicklung eines teilvernetzten schmelzbaren Si-basierten Materials wird die Vernetzung zweier kommerzieller flüssiger Polysilazane, *Ceraset HTT1800®* und *Ceraset PURS®* (*Clariant GmbH*, Sulzbach, Deutschland), mittels Rheometrie sowie thermoanalytischer und spektroskopischer Methode untersucht. Da bei teilvernetzten Polymeren das dreidimensionale Polymernetzwerk nicht voll entwickelt ist, können sich die Polymerketten in diesen Feststoffen noch frei bewegen. Dann kann ein Schmelzvorgang bei diesen Materialien noch stattfinden, und sie können als Werkstoffe mit potenziellen thermoplastischen Eigenschaften betrachtet werden, die mittels Extrusion oder Spritzguss weiterverarbeitet werden können. In diesem Zusammenhang wird versucht, durch die Auswahl der geeigneten Vernetzungsbedingungen diesen schmelzbaren teilvernetzten Feststoff herzustellen. Mit Rücksicht auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird die Aushärtung dieser Materialien unter Luftatmosphäre durchgeführt.

Rheologische, DSC- und IR-Spektroskopie-Untersuchungen zeigen auf, dass eine Hydrolyse und eine weitere Polykondensation in beiden Polysilazanen im Verlauf der Vernetzung unter Luftatmosphäre stattfinden. Interessanterweise stellt sich dieser Effekt im Fall von *Ceraset PURS®* als ausgeprägt heraus. Die Entwicklung der gemessenen komplexen Viskosität, der Verlust- und der Speichermoduln unterstützt diese Beobachtung. Des Weiteren macht die Ableitung der komplexen Viskosität nach der Zeit ($d\eta^*/dt$) strukturelle Veränderungen während der Vernetzung der Proben deutlich, welche auf deren Kontakt mit der Umgebungsatmosphäre zurückzuführen sind.

Weil die Vernetzung und eine eventuell weitere thermoplastische Verarbeitung der untersuchten Polysilazane unter Inertatmosphäre durchgeführt wer-

den müssen, um die Hydrolyse der Polysilazane zu vermeiden und einen homogenen Feststoff zu erhalten, ist diese Methode nicht wirtschaftlich. Deswegen erfüllt dieser Lösungsansatz das Anforderungsprofil nicht und wird nicht weiter verfolgt.

Zur Herstellung neuartiger Si-haltiger Polyimide wird eine siebenstufige Synthesemethode entwickelt. Die ersten fünf Stufen entsprechen der Synthese eines Si-basierten Di- oder Tetraamins aus dem p- bzw. m-Isomer des Bromanilins und einer Siliciumorganischen Verbindung. Ein großer Vorteil dieser Synthesemethode ist, dass sie nur isomerenreine Diamine oder Tetraamine produziert. Typische Nitrierungsmethoden ergeben eine Mischung aus p- und m- Isomeren, die schwer zu trennen ist und die mechanischen Eigenschaften des Endpolymers beeinträchtigt. Folgende Diamine wurden damit mit hoher Ausbeutung (~90 %) erhalten: Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan; Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan; 1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan; 1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan, 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan und 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan. In der sechsten Stufe werden die erhaltenen Si-basierten Diamine mit einem aromatischen Dianhydrid (Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2,4,5-dianhydrid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid, 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid) umgesetzt, um eine Polyamidsäure zu erhalten. Eine anschließende thermische Behandlung der Polyamidsäure liefert das Silicium-basierte Polyimid in der letzten Stufe.

Die Zwischen- und Endprodukte werden mittels verschiedener spektroskopischer (FT-IR, NMR und MS) und Röntgenbeugungsmethoden (SAXS, WAXS und Pulverdiffraktometrie) untersucht. Außerdem wird die Zusammensetzung der Si-basierten Diamine und ausgewählter Polymere mit Hilfe von Elementaranalyse bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen weisen darauf hin, dass die gewünschten Verbindungen erhalten werden. Andererseits liefert die Röntgenbeugungscharakterisierung Hinweise darüber, dass die Polymere aus 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan und 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan Leiterstrukturen aufweisen.

Untersuchungen zu thermischen Eigenschaften der erhaltenen Polyimide mittels STA unter Ar-Atmosphäre zeigten, dass die 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid- und 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid-basierten Materialien einen Schmelzpunkt unter ihrer Zersetzungstemperatur aufweisen. Je nach Material kann ein Schmelzpunkt im Bereich von 140 °C bis auf 400 °C festgestellt werden. Nur bei den Polyimiden aus dem Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2,4,5-dianhydrid wird kein Schmelzvorgang vor der Zersetzung festgestellt. Außerdem weisen die STA-Untersuchungen darauf hin, dass die thermischen Eigenschaften nicht nur vom eingesetzten Dianhydrid abhängen. Das Isomer in der Diaminstruktur beeinflusst den Schmelzpunkt und die Löslichkeit der Si-basierten Polyimide. Andererseits haben die Leiterpolyimide im Durchschnitt eine höhere thermische Beständigkeit gezeigt. Die Zersetzungstemperatur der Leiterstrukturen liegt je nach Polymer im Bereich von 323 °C bis 460 °C, wohingegen sich die linearen Polyimide im Bereich von 279 °C bis auf 460 °C zersetzen. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der Röntgenbeugungsuntersuchungen überein.

Die Untersuchung der erhaltenen Polyimide zeigt auch, dass die Materialien aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und den Si-basierten Di- und Tetraaminen mit dem p-Isomer in ihrer Struktur das Anforderungsprofil in Bezug der thermischen Eigenschaften für ihren Einsatz als Werkstoffe in Hochtemperaturumgebungen erfüllen können. Aus diesem Grund werden diese Materialien mittels DSC weiter untersucht. Die DSC-Ergebnisse bestätigen, dass die Schmelzpunkte dieser Materialien unter ihrer Zersetzungstemperatur liegen. Damit wird ein thermoplastisches Verarbeitungsfenster mit einer Größe je nach Polymer zwischen 50 °C und 85 °C festgestellt.

Die ausgewählten Materialien werden auch mittels STA unter Sauerstoffatmosphäre untersucht. Diese Ergebnisse zeigen, dass der Sauerstoff keinen Einfluss auf den Verlauf der Zersetzung hat. Damit werden Informationen über die hohe thermooxidative Beständigkeit dieser Polyimide ermittelt.

Die thermische Beständigkeit der ausgewählten Polyimide wird mit der des kommerziell erhältlichen Kohlenstoff-basierten Polyimids *Kapton*® verglichen. Obwohl die thermische Beständigkeit von *Kapton*® höher ist, hat dieses Material

einen großen Nachteil: Sein Schmelzpunkt liegt über der Zersetzungstemperatur, womit eine thermoplastische Verarbeitung mittels Extrusion oder Spritzguss nicht möglich ist. Andererseits können die ausgewählten Polyimide als Thermoplaste verarbeitet werden, wodurch die Herstellung von Teilen schneller und wirtschaftlicher ist.

Nach den Ergebnissen der Charakterisierung ihrer Eigenschaften erfüllen die erhaltenen Polyimide aus 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und die Si-basierten Di- bzw. Tetraamine mit dem p-Isomer in ihrer Struktur das Anforderungsprofil für ihren Einsatz als Werkstoffe in Hochtemperaturanwendungen. Aus diesem Grund sind diese Materialien geeignet für die Herstellung von Bauteilen für den Motorraum von Kraftfahrzeugen, in dem eine hohe thermische und chemische Beständigkeit sowie eine gute mechanische Stabilität bei hohen Temperaturen erforderlich sind. Der eventuelle Einsatzbereich dieser Materialien ist in Abb. 70 dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen darauf hin, dass die entwickelte Synthesemethode verschiedene thermoplastische Si-basierte Polyimide mit hoher thermischer Beständigkeit ergibt. Durch den Einsatz der verschiedenen Di- bzw. Tetraamine (m- und p-Isomere) und aromatischen Dianhydride ist es möglich, die thermoplastischen Eigenschaften der Materialien zu steuern. Das ist ein wichtiger Beitrag dieser Arbeit, da thermische Beständigkeit und thermoplastisches Verhalten normalerweise nicht kompatibel miteinander sind. Außerdem überwinden die entwickelten Polyimide die Nachteile des Einsatzes von Comonomeren und beweglichen Bausteinen mit niedriger thermischer Beständigkeit, sodass die mechanischen und thermischen Eigenschaften des Endpolymers nicht beeinträchtigt werden. Das ist von großer Bedeutung für die Polymerindustrie, da viele Polyimide mit hoher thermischer Beständigkeit zurzeit als Duromer verarbeitet werden müssen. Jetzt bieten die entwickelten Materialien eine thermoplastische Verarbeitung, ohne die anderen Eigenschaften des Materials negativ zu beeinflussen.

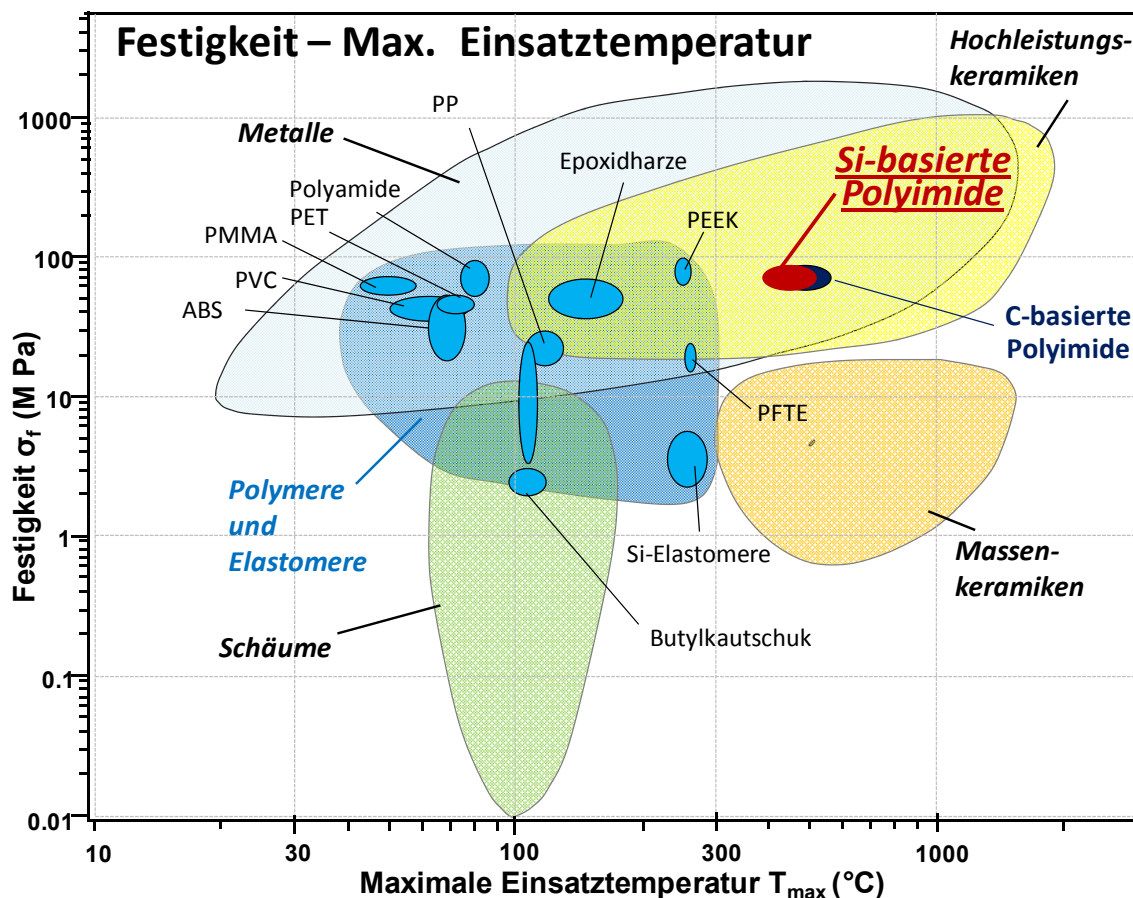


Abb. 70: Eventueller Einsatzbereich der erhaltenen Polyimide aus dem 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und den Si-basierten Di- bzw. Tetraaminen

Die thermoplastische Verarbeitung der Si-basierten Polymere wird die Weiterentwicklung der Kraftfahr- und Flugzeugaufbauindustrie positiv beeinflussen. Die thermoplastische Verarbeitung dieser Hochleistungspolymere mit hoher thermischer Beständigkeit wird die Wirtschaftlichkeit der Herstellungsverfahren verbessern, da mittels Extrusion und Spritzguss mehr Teile in kürzerer Zeit hergestellt werden können. Damit kann der gesamte Preis der Kraftfahr- und Flugzeuge weiter reduziert werden. Andererseits wird die thermoplastische Verarbeitung dieser Hochleistungspolymere zu einem umweltfreundlicheren Herstellungsverfahren führen, da die Materialien recyclet werden können. Im Bezug auf diese Eigenschaften liefert die vorliegende Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Polymerindustrie.

6. Experimenteller Teil

Dieses Kapitel beschreibt die analytischen Methoden für die Charakterisierung der Eigenschaften der verschiedenen Materialien und die bei dieser Arbeit entwickelte Synthesemethode. Zuerst werden die Parameter und Bedingungen der Untersuchung der rheologischen Eigenschaften kommerzieller Polysilazane behandelt. Dann wird die entwickelte Synthesemethode für die Herstellung von Si-basierten Polyimiden aufgezeigt. Zum Schluß werden die Aufklärung der chemischen Strukturen und die Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Materialien mittels verschiedener analytischer Methoden beschrieben.

6.1 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Verarbeitung angewendet, sofern nicht anders angegeben:

- Polysilazan *Ceraset PURS® (Clariant)*
- Polysilazan *Ceraset HTT1800® (Clariant)*
- Bromanilin (*Sigma Aldrich*)
- Diterbutyldicarbonat (*Sigma Aldrich*)
- Tetrahydrofuran (*Sigma Aldrich*)
- Hexan (*Sigma Aldrich*)
- Butyllithium 2.5M Lösung in Hexan (*Sigma Aldrich*)
- Dichlordiphenylsilan (*Sigma Aldrich*)
- 1,3-Dichlorotetraphenyldisiloxan (*ABCR*)
- Trichlorphenylsilan (*Sigma Aldrich*)
- Trifluoressigsäure (*Sigma Aldrich*)
- Toluol (*Sigma Aldrich*)
- Dimethylacetamid (*Sigma Aldrich*)
- Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2,4,5-dianhydrid (*Sigma Aldrich*)
- 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid (*Sigma Aldrich*)
- 4,4'-Oxydiphthalsäureanhydrid (*Sigma Aldrich*)

6.2 Untersuchung der rheologischen Eigenschaften kommerzieller Polysilazane

6.2.1 Verwendete Polysilazane

Zwei kommerzielle Polysilazane, *Ceraset PURS®* und *Ceraset HTT1800®*, der Firma *Clariant* GmbH (Sulzbach, Deutschland) werden untersucht. Beide Polysilazane wurden ohne weitere Verarbeitung angewendet. Die chemische Struktur beider Polysilazane, die vom Lieferant zur Verfügung gestellt wurde [137, 138], wird in Abb. 71 abgebildet.

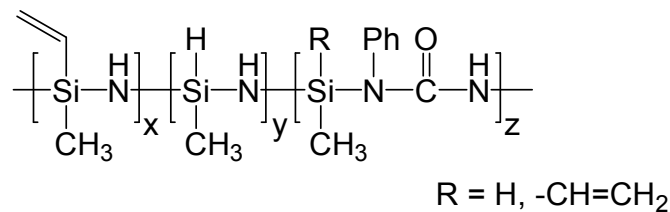


Abb. 71: Chemische Struktur von Ceraset HTT1800® ($x = 0.2$, $y = 0.8$, $z = 0$) und Ceraset PURS® ($x = 0.2$, $y = 0.75\text{--}0.79$, $z = 0.01\text{--}0.05$)

6.2.2 Untersuchung der Vernetzungsreaktion mittels Rheologie

Die Vernetzung beider Polysilazane wird thermisch unter Inert- und Luftatmosphäre durchgeführt. Die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften während dieses Prozesses erfolgt in einem MCR-301-Rheometer von *Physica Anton Paar* mit zwei verschiedener Messeinrichtungen: (i) Kegel-Platte-Messsystem (CP) mit einem Durchmesser von 50 mm und einem Kegelwinkel von 1° bzw. (ii) Platte-Platte-Messsystem (PP) mit einem Durchmesser von 50 mm und einem nominellen vertikalen Messspalt von 0.4 mm. Der Rheometer wird in deformationsgesteuertem Oszillationsmodus eingesetzt (d. h. konstante Deformation $-\gamma$), und alle Messungen werden im linear viskoelastischen Bereich mit einer konstanten Kreisfrequenz von $\omega = 1$ rad/s, mit $\gamma = 1$ [-] für die CP-Messeinrichtung bzw. $\gamma = 0.01$ [-] für das PP-Messsystem, durchgeführt.

Das rheologische Verhalten wird mit Oszillationszeittests (*time sweeps*) mit konstanter Kreisfrequenz und konstanter Amplitude unter isothermischen Be-

dingungen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Kontinuierliche Messungen werden mit der CP-Messeinrichtung durchgeführt. Andererseits werden diskrete Messungen mit dem PP-Messsystem gemacht.

Bei den kontinuierlichen Messungen werden die Proben den ganzen Oszillationstest lang (nicht nur bei der Datenerfassung) in der Spalte zwischen dem Kegel und der Platte behalten. In den Messungen, bei denen eine Vernetzungsreaktion stattgefunden hat, wird festgestellt, dass nur das Material in der Nähe vom Rand am Ende der Messung fest geworden ist. Das Material in der Mitte der Probe ist flüssig geblieben. Dieses Verhalten weist auf den Einfluss der Luftatmosphäre auf die Vernetzungsreaktion der Polysilazane hin, da bei diesen Messungen nur das Material am Rand mit der Luft im direkten Kontakt ist. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die unter Luftatmosphäre vernetzten Polysilazane schneller reagieren als die unter Inertatmosphäre vernetzten.

Für den diskreten Messungsfall wird die obere Platte an der Messposition nur bei der Datenerfassung (nicht den ganzen Oszillationszeittest lang wie mit der CP-Messeinrichtung) behalten. Dann werden die Platten getrennt. Auf diese Weise ist die Probe längere Zeit mit der Luft im direkten Kontakt geblieben. Am Ende der Messung wird beachtet, dass die ganze Probe (nicht nur das Material am Rand wie bei den kontinuierlichen Untersuchungen) ausgehärtet ist.

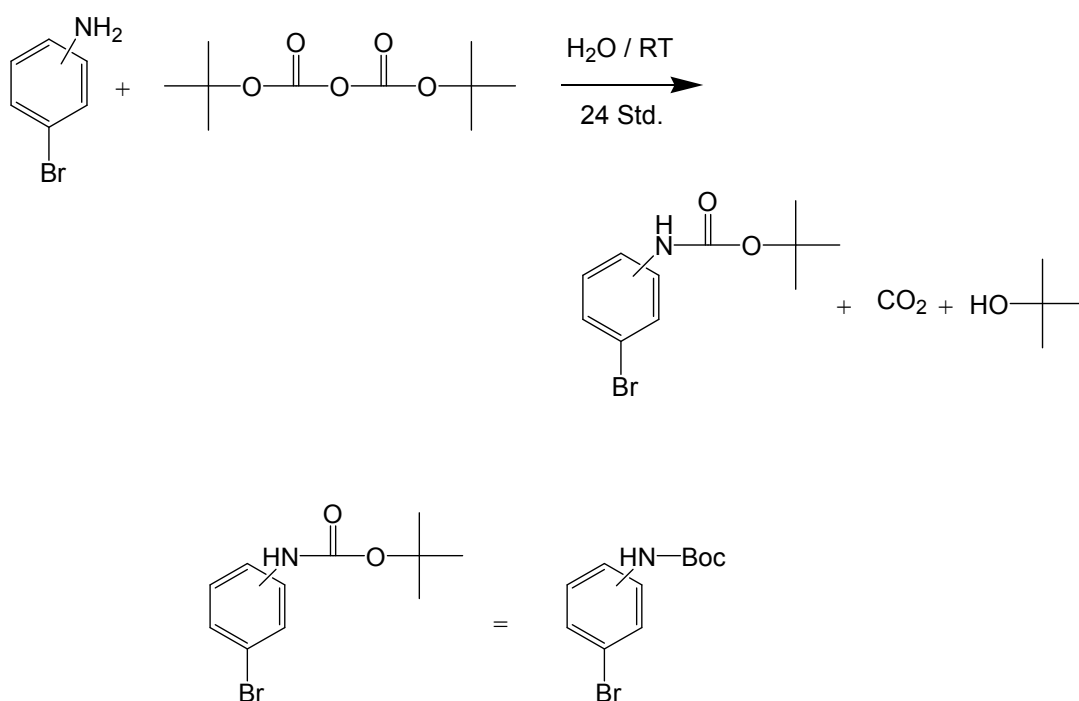
Andererseits werden beide Polysilazane mit Hilfe einer Couette-Messeinrichtung (konzentrische Zylinder) auch untersucht. Diese Charakterisierung erfolgt in einem Schubspannung-gesteuerten (d. h. konstante Spannung $-\tau$) SR200-Rheometer von *Rheometrics*, der in Oszillationsmodus eingesetzt wird. Oszillationszeittests werden im linear viskoelastischen Bereich mit einer konstanten Kreisfrequenz von $\omega = 1$ rad/s und konstanter Spannung von $\tau = 10$ Pa durchgeführt. Das Couette-Messsystem wird mit Silikonöl nach der von Balan et al. [135] entwickelten Methode abgedichtet. Nach dieser Methode wird die Kavität des äußeren Zylinders mit der Flüssigkeit gefüllt. Dann wird der innere Zylinder in die Messposition gefahren und die Kavität mit Silikonöl abgedichtet. Das Silikonöl vermeidet, dass die Probenoberfläche mit der Luft in Kontakt während der Oszillationszeittests kommt.

6.3 Synthese der Si-basierten Polyimide

Es wird eine Synthesemethode für Polyimid-basierte Materialien entwickelt, die Silan- bzw. Siloxan-Einheiten aufweisen. Diese Methode basiert auf einer siebenstufigen Synthese. Die ersten fünf Stufen entsprechen der Monomersynthese. Die sechste Stufe der Synthese stellt eine Polymerisation dar und ergibt eine Polyamidsäure als einen Polyimidprecursor. In dieser Reaktion werden die Monomere mit einem Dianhydrid umgesetzt. Die daraus resultierende Polyamidsäure wird dann im letzten Schritt thermisch behandelt, um durch Kondensation das entsprechende Polyimid zu erhalten.

Stufe 1: Umsetzung von Bromanilin mit Tertbutyldicarbonat (Boc₂O)

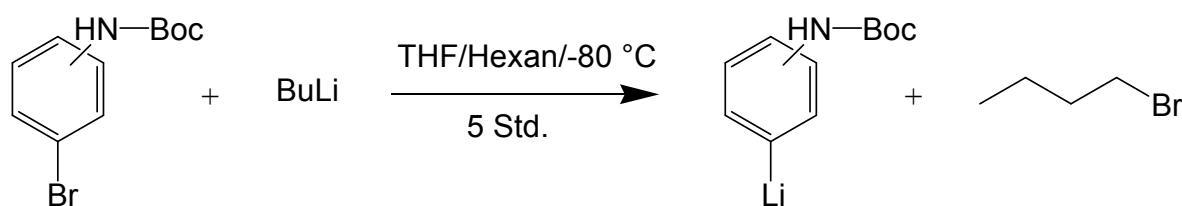
Im ersten Schritt werden 20 g (0.116 mol) Bromanilin in 234 mL Wasser dispergiert. Das Ditertbutyldicarbonat (Boc₂O, 25.65 g, 0.116 mol) wird bei 80 °C verflüssigt und zur Dispersion bei RT zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend 24 Stunden bei RT gerührt. Die Suspension wird einer Filtration unterzogen. Das Pulver wird dreimal mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.



Schema 8: Erste Stufe der entwickelten Synthesemethode

Stufe 2: Lithiierung von tert-Butyl-N-(4-bromphenyl)carbamat und tert-Butyl-N-(3-bromphenyl)carbamat mit Butyllithium

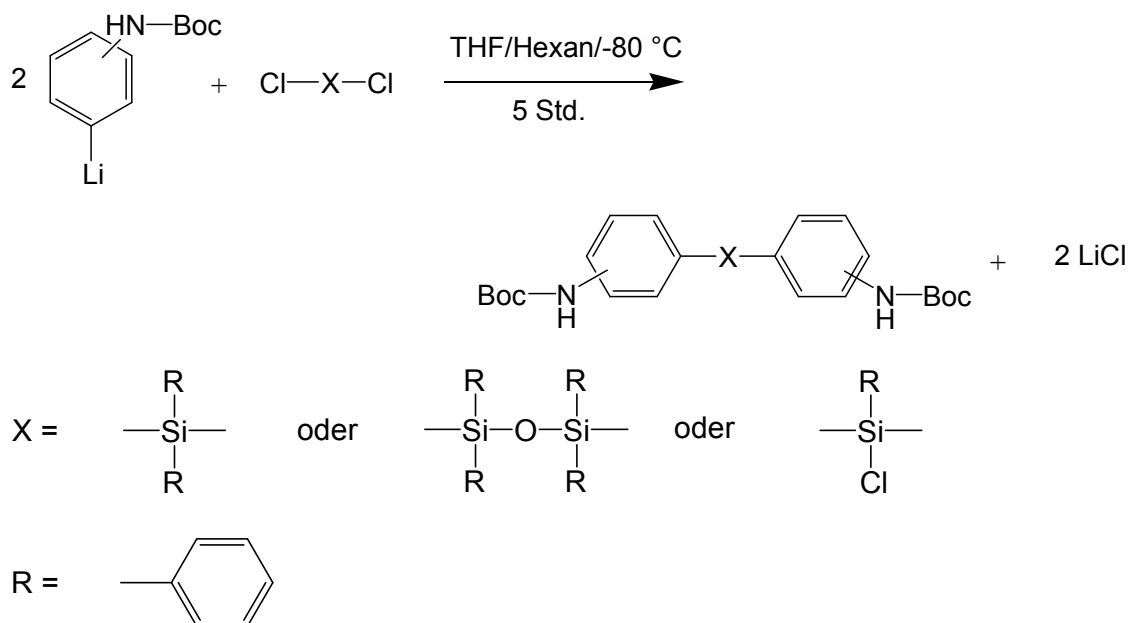
Alle Schritte werden in Inertgasatmosphäre (Argon, 99.999 %) durchgeführt. Die Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Hexan) werden vor dem Einsatz in Argonatmosphäre mittels einer Na/K-Legierung getrocknet. 23.5 mL einer Butyllithiumlösung 2.5M in Hexan werden in 150 mL Hexan verdünnt. Diese Lösung wird zu einer auf -80 °C abgekühlten Lösung von 15 g (0.045 mol) tert-Butyl-N-(4-bromphenyl)carbamate bzw. tert-Butyl-N-(3-bromphenyl)carbamate in 350 mL Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 5 Stunden bei -80 °C gerührt und anschließend ohne weitere Verarbeitung einer Reaktion mit Chlor-substituierten Silanen bzw. Siloxan (siehe Stufe 3) unterzogen.



Schema 9: Zweite Stufe der entwickelten Synthesemethode

Stufe 3: Umsetzung von tert-Butyl-N-(4-lithiophenyl)carbamate bzw. von tert-Butyl-N-(3-lithiophenyl)carbamate mit Chlor-substituierten Silanen oder Disiloxanen

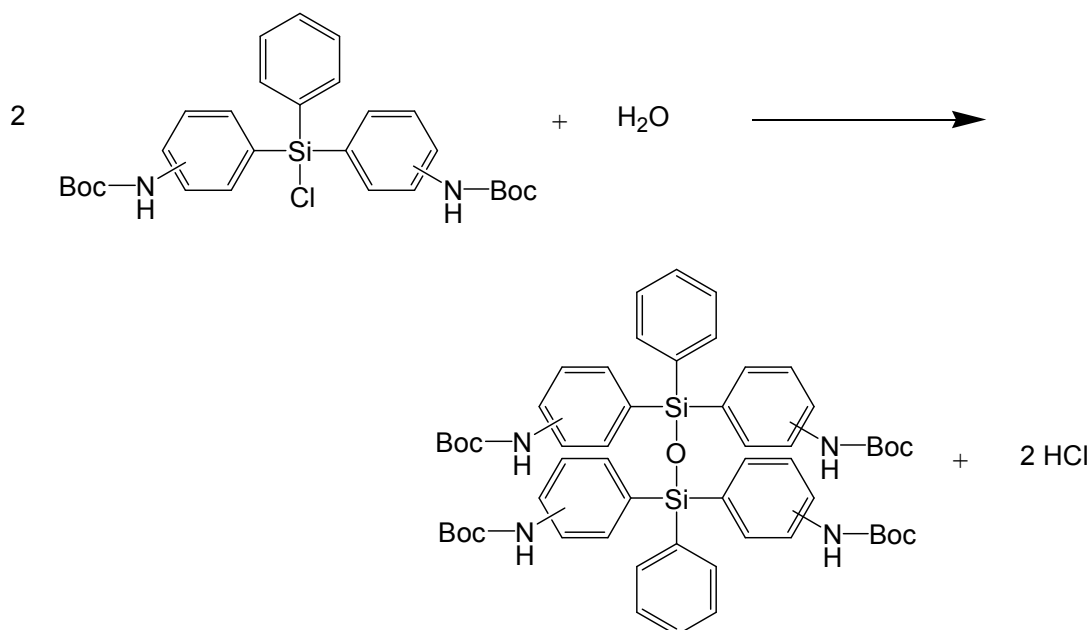
Zur -80 °C kalten Lösung, die bei der Lithiierung des tert-Butyl-N-(4-bromphenyl)carbamats bzw. tert-Butyl-N-(3-bromphenyl)carbamats (siehe Stufe 2) erhalten wird, wird eine Lösung von 0.023 mol Dichlordiphenylsilan (5.82g) bzw. 1,3-Dichlorotetraphenyldisiloxan (10.38 g) bzw. Trichlorphenylsilan (4.86 g) in 50 mL Hexan langsam zugetropft. Anschließend wird die Lösung 5 Stunden lang bei -80 °C gerührt. Dann wird das Lösemittel in Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt. Anschließend wird das Pulver dreimal mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.



Schema 10: Dritte Stufe der entwickelten Synthesemethode

Stufe 4: Hydrolyse von Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamato-N-yl)phenyl)silan und von Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamato-N-yl)phenyl)silan

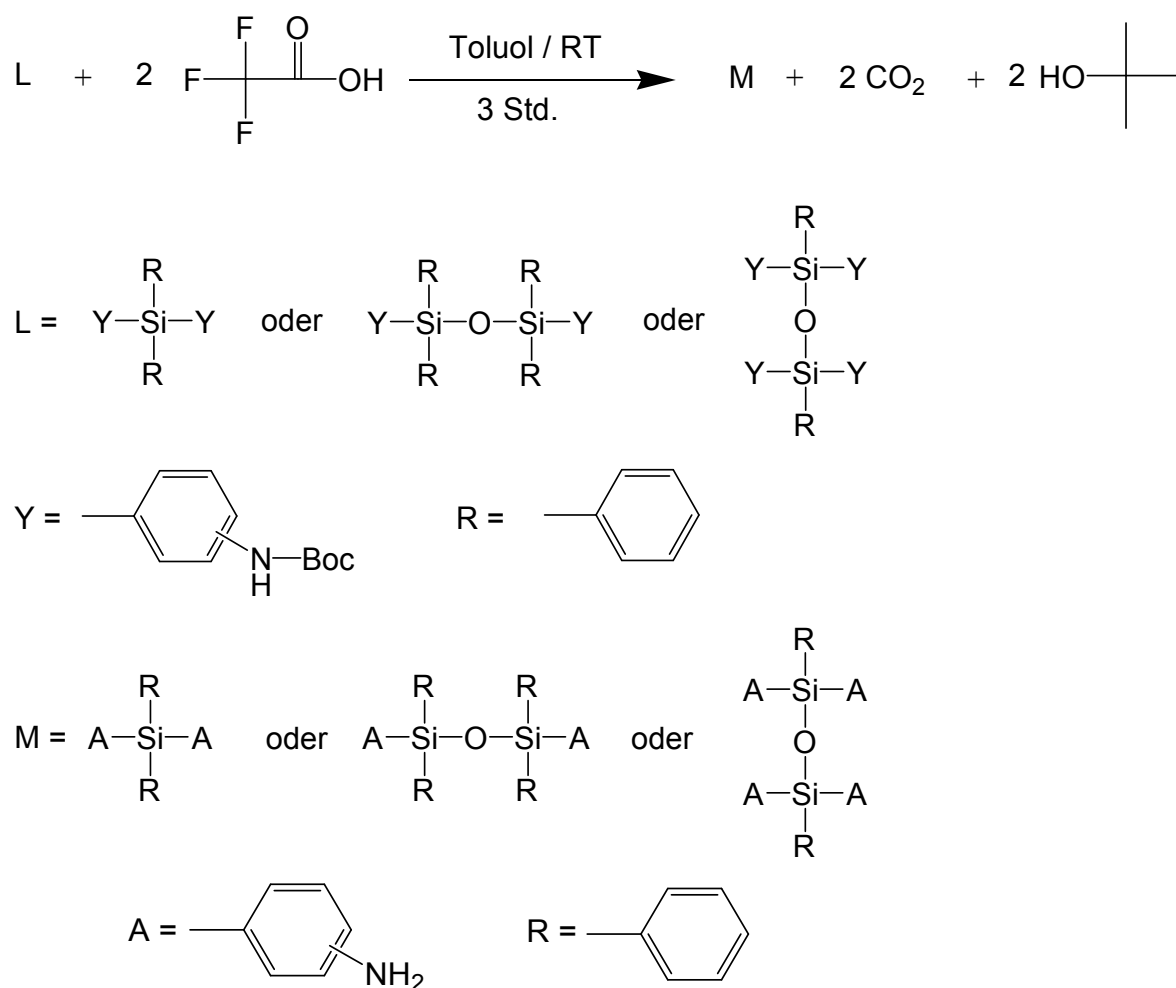
Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamato-N-yl)phenyl)silan bzw. Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamato-N-yl)phenyl)silan wird mit Wasser bei RT umgesetzt. Durch die Hydrolyse entstanden Silanole, die in einem Kondensationsschritt in Disiloxane umgewandelt werden. Anschließend wird das Pulver dreimal mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.



Schema 11: Vierte Stufe der entwickelten Synthesemethode

Stufe 5: Entfernung der tert-Butylcarbamatgruppe durch eine Reaktion mit Trifluoressigsäure in Toluol bei RT

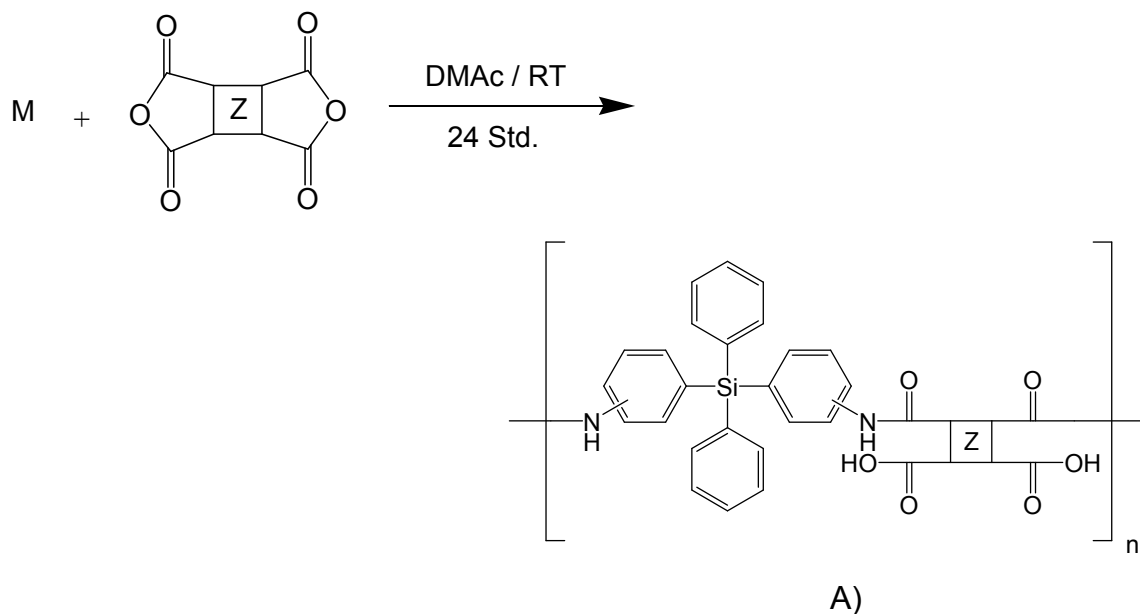
Die mittels tert-Butylcarbamatgruppen geschützten Silane und Disiloxane, die bei Stufe 3 und 4 erhalten werden, werden in einer Reaktion mit Trifluoressigsäure entschützt. Zu einer Lösung von 1.41×10^{-2} mol geschütztem Silan (8 g) bzw. Disiloxan (10.77 g bzw. 14.93 g) in 45 mL Toluol werden 0.07 mol (12 mL) Trifluoressigsäure zugetropft. Die Reaktionslösung wird für 3 Stunden bei RT gerührt, und anschließend wird das Lösungsmittel in Vakuum (10^{-2} mbar) entfernt. Das Produkt wird anschließend mit Wasser versetzt und die Suspension mittels einer 0.5M-NaOH-Lösung auf einen neutralen pH-Wert (pH = 7) gebracht. Anschließend wird die Suspension einer Filtration unterzogen. Das Pulver wird dann dreimal mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet.



Schema 12: Fünfte Stufe der entwickelten Synthesemethode

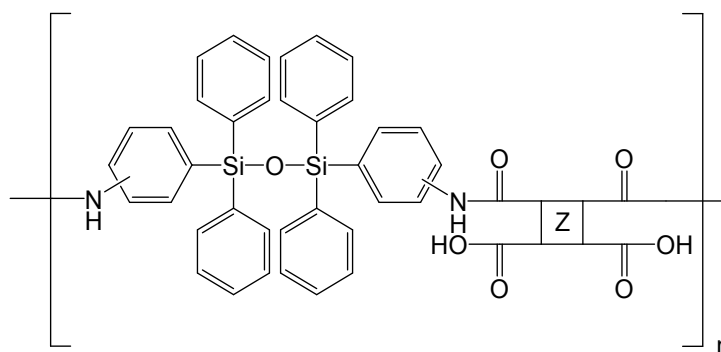
Stufe 6: Umsetzung von Aminophenyl-substituierten Silanen und Disiloxanen mit Tetracarbonsäuredianhydriden

Zu einer Lösung von 4.09×10^{-3} mol M (1.5 g Bis(aminophenyl)-substituiertes Diphenylsilan bzw. 2.3 g Bis(aminophenyl)-substituiertes Tetraphenylidisiloxane bzw. 2.69 g Tetra(aminophenyl)-substituiertes Diphenyldisiloxane) in 14 mL DMAc werden 4.09×10^{-3} mol (0.89 g Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid bzw. 1.31 g 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuredianhydrid bzw. 1.26 g 4,4'-Oxybis-(phthalsäureanhydrid) bzw. 8.18×10^{-3} mol Tetracarbonsäuredianhydrid (1.78 g Benzol-1,2,4,5-tetracarbonsäure-1,2:4,5-dianhydrid bzw. 2.62 g 3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid bzw. 2.52 g 4,4'-Oxybis-(phthalsäureanhydrid) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird für 24 Stunden bei RT gerührt und ohne weitere Aufarbeitung und Charakterisierung für die Stufe 7 eingesetzt.

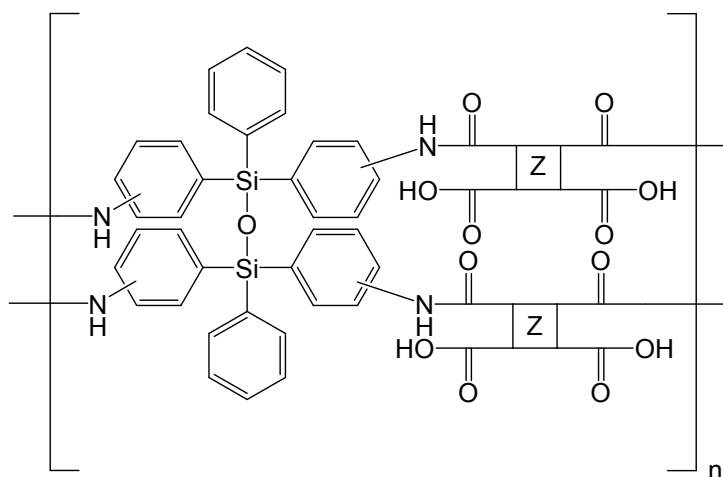


Schema 13: Sechste Stufe der entwickelten Synthesemethode: A) Monsil-basierte Materialien, B) Monsilox-basierte Materialien, C) Monleiter-basierte Materialien

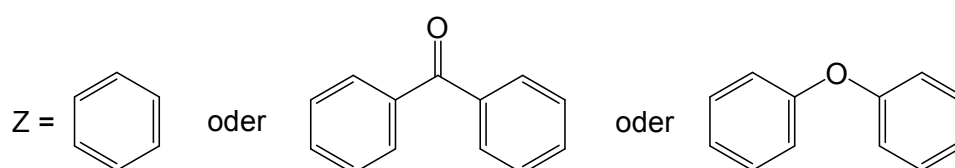
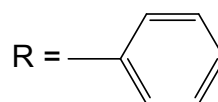
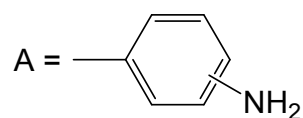
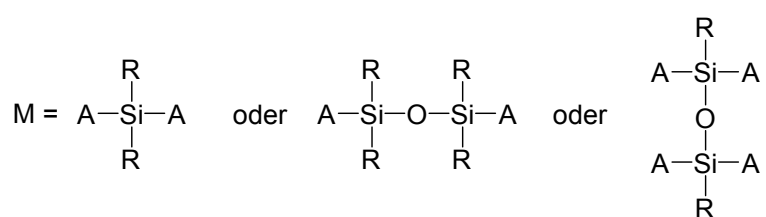
Fortsetzung Schema 13.



B)

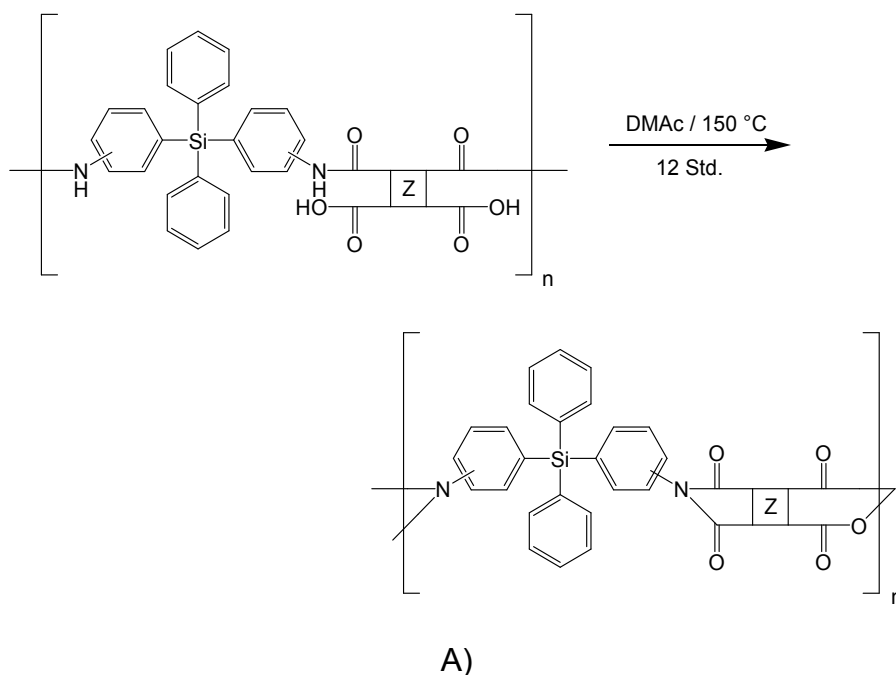


C)



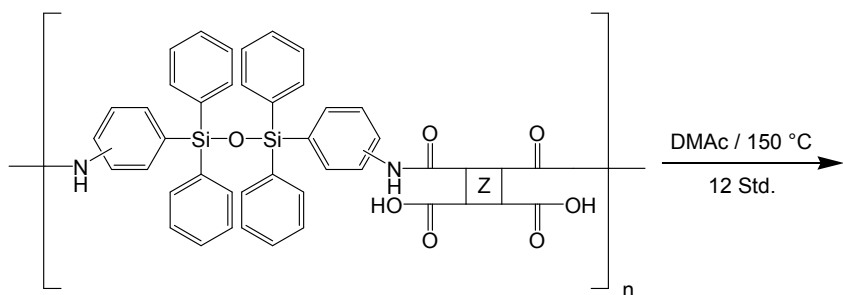
Stufe 7: Thermische Behandlung der Polyamidsäuren (siehe Stufe 6) zur Herstellung von Polyimiden

Die bei Stufe 6 erhaltene Polyamidsäure-Lösung wird 12 Stunden bei 150 °C erwärmt. In Abhängigkeit von der eingesetzten Polyamidsäure fällt das Polyimid aus der Lösung aus oder bleibt in der Lösung. Wenn das Polyimid aus der Lösung ausfällt, wird die anschließend erhaltene Suspension filtriert, das feste Produkt mit Wasser gewaschen und dann bei 80 °C getrocknet. Wenn das Produkt in der Lösung bleibt, wird es durch das Hinzufügen von Wasser ausgefallen und dann anschließend einer Aufarbeitung wie oben beschrieben unterzogen.

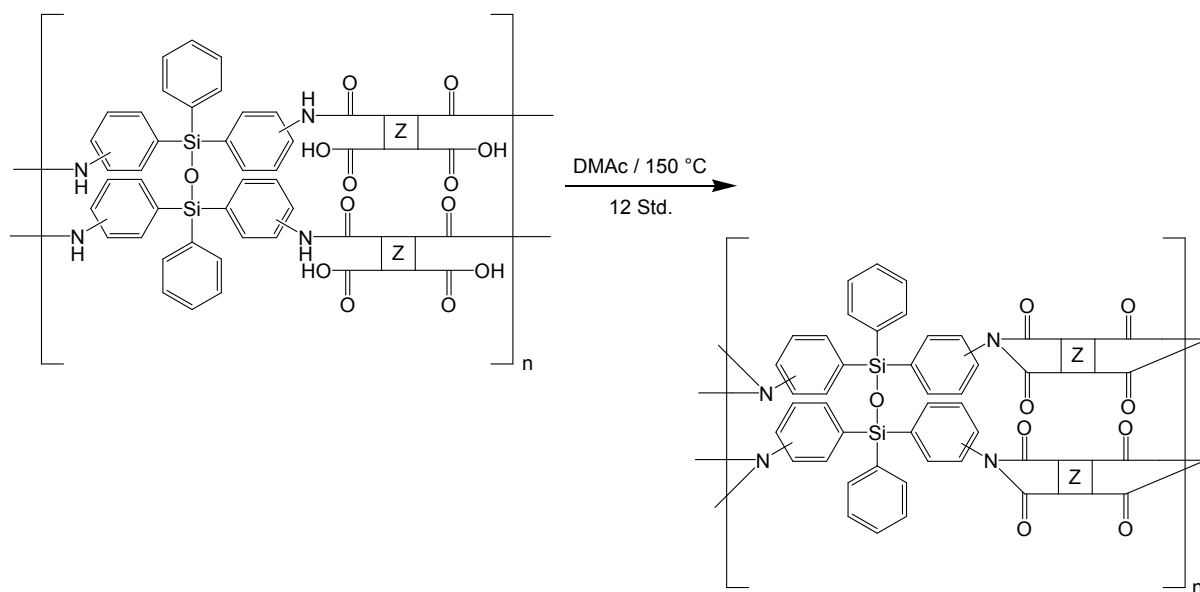


Schema 14: Siebte Stufe der entwickelten Synthesemethode: A) Monsil-basierte Materialien, B) Monsilox-basierte Materialien, C) Monleiter-basierte Materialien

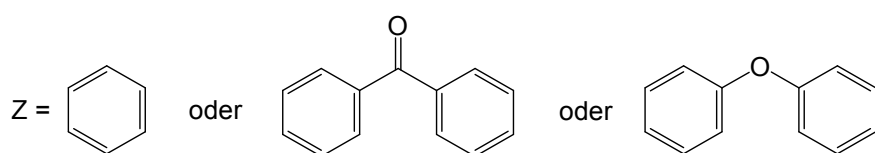
Fortsetzung Schema 14.



B)



C)



6.4 Charakterisierung der Zwischenprodukte und Materialien

Die chemische Struktur der Zwischenprodukte der entwickelten Synthese und der erhaltenen Si-basierten Polyimide wird mittels spektroskopischer Methoden und Röntgenbeugung aufgeklärt. Außerdem werden die thermomechanischen Eigenschaften der erhaltenen Polyimide mit Hilfe verschiedener thermischer Analysemethoden untersucht. Andererseits erfolgt die Untersuchung der Entwicklung der Aushärtungsreaktionen der eingesetzten kommerziellen Polysilazane mittels spektroskopischer und thermoanalytischer Methoden.

6.4.1 Spektroskopische Methoden

Die Konstitution und Konfiguration der synthetisierten Verbindungen und der erhaltenen Materialien werden durch verschiedene spektroskopische Methoden nachgewiesen. Die folgenden Methoden werden eingesetzt:

- ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie
- IR-Spektroskopie
- Massenspektrometrie

6.4.1.1 NMR-Spektroskopie

Die Zwischenprodukte der entwickelten Synthesemethode werden mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgt bei Raumtemperatur und wird an einem 500-MHz-Spektrometer DRX500 der Firma *Bruker* durchgeführt. Die Proben werden in deuteriertem THF gelöst. Die angegebenen chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR, der ^{13}C -NMR und der ^{29}Si -NMR werden in ppm angegeben. Die Signalmultiplizitäten in den ^1H -Spektren werden durch folgende Symbole gekennzeichnet:

- s (Singulett)
- d (Dublett)
- t (Triplett)
- q (Quartett)

6.4.1.2 IR-Spektroskopie

Die chemische Struktur der erhaltenen Zwischenprodukte und Endmaterialien wird mit Hilfe von IR-Spektroskopie aufgeklärt. Die Aufnahme der IR-Spektren wird an einem *670-IR FT-IR*-Spektrometer der Firma *Varian* bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben aus den Zwischenprodukten und Si-basierten Polyimiden werden in KBr-Platten eingebettet und bei einem Wellenzahlbereich von $400\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ untersucht. Andererseits erfolgt die Untersuchung der Entwicklung der Aushärtungsreaktion der kommerziellen Polysilazane mittels IR-Spektroskopie an einer abgeschwächten Totalreflexionseinheit. Diese Proben werden bei einem Wellenzahlbereich von $700\text{--}4,000\text{ cm}^{-1}$ untersucht.

6.4.1.3 Massenspektrometrie

Ausgesuchte Zwischenprodukte der Synthesemethode für Si-basierte Polyimide werden mit Hilfe von Massenspektrometrie untersucht. Die Aufnahme erfolgte an einem *Franzen Esquire LC*-Massenspektrometer der Firma *Bruker*. Elektrospray-Ionisation (ESI) wird für die Erzeugung der Ionen verwendet.

6.4.2 Thermische Analyse

Die thermischen Eigenschaften der Si-basierten Polyimide werden durch verschiedene thermoanalytische Methoden untersucht. Schmelz-, Glasübergangs- und Zersetzungstemperatur dieser Materialien werden bestimmt.

Andererseits wird ebenfalls der Verlauf der Vernetzungsreaktion und der Zersetzung der kommerziellen Polysilazane mit Hilfe von thermoanalytischen Methoden untersucht.

6.4.2.1 Simultane thermische Analyse

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungstemperatur der erhaltenen Si-basierten Polyimide erfolgt mittels simultaner thermischer Analyse (TG verkoppelt mit DSC). Die Messungen werden an einem *STA 449C Jupiter* der Firma *Netzsch Gerätebau GmbH* durchgeführt. Aluminatiegel werden eingesetzt. Zerset-

zungstemperatur wird in dieser Arbeit als die Temperatur, bei der ein Gewichtsverlust von 5 % auftritt, definiert.

Alle synthetisierten Polymere werden unter inerter Atmosphäre (Argon) untersucht. Nur ausgesuchte Polyimide werden unter reaktiver Atmosphäre (Sauerstoff) gemessen, um ihre Oxidationsbeständigkeit zu ermitteln. Tabelle 22 zeigt die eingesetzten Parameter für diese Untersuchungen.

Tabelle 22: Eingesetzte Parameter in den simultanen-thermischen-Analyse-Untersuchungen

Parameter	Wert
Spülgasstrom (Argon oder Sauerstoff)	25 mL/min
Erste Aufheizrampe	von RT bis auf 120 °C mit 10 °C/min Heizrate
Isotherme	120 °C, 30 min lang
Zweite Aufheizrampe	von 120 °C bis auf 900 °C mit 10 °C/min Heizrate

Andererseits werden die Schmelzpunkte auch mit einer *Gallenkamp Melting Point*-Apparatur in offenen Kapillaren gemessen.

6.4.2.2 *Dynamische Differenzkalorimetrie*

DSC-Messungen erfolgen an einem *DSC 200 F3 Maia* der Firma *Netzsch Gerätebau* GmbH. Aluminiumtiegel werden eingesetzt.

Ausgesuchte Si-basierte Polyimide werden unter Stickstoff untersucht, um ihre Glassübergangs- und Schmelztempertur zu ermitteln. Tabelle 23 zeigt die eingesetzten Parameter für diese Messungen.

Tabelle 23: Eingesetzte Parameter in den DSC-Untersuchungen unter Stickstoffatmosphäre ausgesuchter Si-basierter Polyimide

Schritt	Anfangstemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Heiz- und Kühlrate [°C/min]
Erstes Aufheizen	-50	430	10
Erste Abkühlung	430	0	10
Zweites Aufheizen	0	430	10
Zweite Abkühlung	430	30	10

Außerdem wird der Verlauf der Vernetzungsreaktion der kommerziellen Polysilazane mit Hilfe von DSC untersucht. Diese Messungen werden unter Stickstoff- und Sauerstoff-Atmosphäre durchgeführt. Tabelle 24 zeigt die eingesetzten Parameter für diese Untersuchungen.

Tabelle 24: Eingesetzte Parameter in DSC-Untersuchungen unter Stickstoff- bzw. Sauerstoffatmosphäre kommerzieller Polysilazane

Schritt	Anfangstemperatur [°C]	Endtemperatur [°C]	Heiz- und Kühlrate [°C/min]
Erstes Aufheizen	-50	250	10
Erste Abkühlung	250	0	10
Zweites Aufheizen	0	250	10
Zweite Abkühlung	250	30	10

6.4.3 Röntgenbeugungsuntersuchung

Die Konformation der synthetisierten Si-basierten Monomere und Polyimide wird mittels verschiedener Röntgenstreuungsmethoden untersucht. Pulverdiffraktometrie, SAXS- und WAXS-Messungen werden bei RT durchgeführt. Die gemessenen Werte lassen sich gemäß der Bragg'schen Reflexionsbedingung in Abstände (d-Werte) umrechnen.

6.4.3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Bei den in dieser Arbeit vorgenommenen röntgenographischen Untersuchungen handelt es sich um Beugung von Cu-K α -Strahlung der Wellenlänge 1.54 Å an der untersuchende Probe. Die Untersuchungen unorientierter Proben aus Si-basierten Monomeren und Polyimiden erfolgen an einem *STADI P*-Pulverdiffraktometer der Firma *STOE*.

6.4.3.2 SAXS- und WAXS-Untersuchungen

Die SAXS- und WAXS-Untersuchungen unorientierter Proben aus ausgesuchten Si-basierten Polyimiden erfolgen an der *BESSY μ Spot Beamline* (7T-WLS71- μ Spot) in Berlin im Rahmen der Projekte 2009_1_80923 und 2009_1_81145 und werden mit Unterstützung des *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie* und von Dr. Ivo Zizak, *BESSY μ Spot beamline*, durchgeführt.

6.4.4 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse ausgesuchter Si-basierter Monomere und Polyimide erfolgt am *Mikroanalytischen Labor Pascher* (Remagen-Bandorf, Deutschland). Die Bestimmung der folgenden Elemente wird durchgeführt: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Silicium.

7. Literaturverzeichnis

- [1] Imai, Y. "Rapid Synthesis of Polyimides from Nylon-Salt-Type Monomers" in *Progress in Polyimide Chemistry I*. Kricheldorf, H.R. ed. Springer. Germany, 1999.
- [2] Liu, J., Shibasaki, Y., Ando S., Ueda, M. "Synthesis and Thermal Properties of Polythioetherimides Derived from 4,4'-[p-Thiobis(phenylensulfanyl)]-Diphtalic Anhydride and Various Aromatic Diamines". *High Performance Polymer*. 20 (2008): 221.
- [3] Hsiao, S., Leu, W. "Synthesis and Properties of Novel Aromatic Poly(esterimide)s Bearing Naphthalene-2,7-Diyl Units". *High Performance Polymers*. 16 (2004): 461.
- [4] Vora, R.H., Santhana Krishnan, P., Veeramani S., Goh, S.H. "Poly(amic acid)s and their ionic salt solutions: Synthesis, characterization and stability study" in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Mittal, K.L. ed. VSP. Netherlands, 2003.
- [5] Ehrenstein, G.W. *Polymer Werkstoffe*. 2nd. Edition. Germany: Hanser Verlag, 1999.
- [6] Bower, G.M., Frost, L.W. "Aromatic Polyimides". *Journal of Polymer Science: Part A*. 1 (1963): 3135.
- [7] Bell, V., Stump, B.L., Gager, H. "Polyimide Structure-Property Relationships. II. Polymers from Isomeric Diamines". *Journal of Polymer Science*. 14 (1976): 2275.
- [8] Matsumoto, T. "Semiaromatic Polyimides based on Bis(Aminomethyl)Bicyclo[2.2.1]Heptane". *High Performance Polymers*. 11 (1999): 367.
- [9] Kuznetsov, A., Tsegelskaya, A., Buzin, P., Yablokova, M.Y., Semenova, G. "High Temperature Polyimide Synthesis in "Active" Medium: Reactivity Leveling of the High and the Low Basic Diamines". *High Performance Polymers*. 19 (2007): 711.
- [10] Riedel, R., Mera, G., Hauser, R., Kloneczynski, A. "Silicon-Based Polymer-

- Derived Ceramics: Synthesis, Properties and Applications- A Review". *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1330 (2006): 425.
- [11] Ya-Li, L., Kroke, E., Riedel, R., Fasel, C., Gervais, C., Babonneau, F. "Thermal cross-linking and pyrolytic conversion of poly(ureamethyl-vinyl)silazanes to silicon-based ceramics". *Applied Organometallic Chemistry*. 15 (2001): 820.
- [12] Mark, J. E., Allcock, H.R., West, R. *Inorganic Polymers*. 1st Edition. USA: Prentice Hall, 1992.
- [13] Kroke, E., Ya-Li, L., Konetschny, C., Lecomte, E., Fasel, C., Riedel, R. "Silazane Derived Ceramics and related materials". *Materials Science and Engineering*. 26 (2000): 97.
- [14] Yang, W., Miao, H., Xie, Z., Zhang, L., An, L. "Synthesis of silicon carbide nanorods by catalyst-assisted pyrolysis of polymer precursor". *Chemical Physics Letters*. 383 (2004): 441.
- [15] Ashby, M.F. *Materials Selection Charts*. 4th Version. UK: Cambridge University Engineering Department, 1991.
- [16] Ehrenstein, G.W., Riedel, G., Trawiel, P. *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2nd Edition. Germany: Hanser, 2003.
- [17] Häßler, R., Kunze, W. *Thermische Eigenschaften polymerer Werkstoffe: DMA-DSC-TGA-TMA- μ TA*. 1st Edition. Germany: TA Instruments, 2007.
- [18] Sabic Innovative Plastics. *Ultem and Siltem resins: Products and markets guide*. 1st Edition. The Netherlands: Sabic Innovative Plastics, 2008.
- [19] DuPont. *Summary of Properties for Kapton® Polyimide Films*. 1st Edition. USA: Dupont, 2008.
- [20] Hou, T.H., Bryant, R.G. "Processing and Properties of IM7/LARCTM-SCI Composite". *High Performance Polymers*. 8 (1996): 169.
- [21] Xie, W., Heltsley, R., Li, H.X., Lee, C. Pan, W.P. "Study of the Processing Chemistry of Polyimides with Thermogravimetry/Fourier Transform Infrared/Mass Spectrometry Techniques". *Journal of Applied Polymer Science*. 83 (2002): 2213.

-
- [22] Tamai, S., Yamashita, W., Yamaguchi, A. "Processable Poly(Keto-Imide)s Having Bulky Pendent Ether Groups". *High Performance Polymers*. 10 (1998): 1.
- [23] Yang C.C., Hsieh K.H., Chen, W.C. "A New Interpretation of the kinetic model for imidization reaction of PMDA-ODA and BPDA-PDA poly(amic acid)s" in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Mittal, K.L. ed. VSP. Netherlands, 2003.
- [24] Hedrick, J.J., Carter, K.R., Labadie, J.W., Miller, R.D., Volksen, W., Hawker, C.J., Yoon, D.Y., Russell, T.P., McGrath, J.E., Briber, R.M. "Nanoporous Polyimides" in *Progress in Polyimide Chemistry II*. Kircheldorf, H.R. ed. Springer. Germany: 1999.
- [25] Sroog, C.E. "Polyimides". *Journal of Polymer Science*. 11 (1976): 161.
- [26] Bruma, M. Schulz, B., Köpnick, T., Dietel, R., Stiller, B., Mercer, F., Reddy, V.N. "Investigation of thin films made of silicon-containing polyphenylquinoxaline-amides". *High Performance Polymers*. 10 (1998): 207.
- [27] Shi, Z., Hasegawa, M., Shindo, Y., Yokata, R., He, F., Yamaguchi, H., Ozawa, H. "Thermo-Processable Polyimides with High Thermo-Oxidative Stability as Derived from Oxydiphthalic Anhydride and Bisphenol A Type Dianhydride". *High Performance Polymers*. 12 (2000): 377.
- [28] Leng, W.N., Zhou, Y.M., Xu, Q.H., Liu, J.Z. "Synthesis of non-linear optical side-chain soluble polyimides for electro-optic applications". *Polymer*. 42 (2001): 7749.
- [29] Dine-Hart, R.A., Wright, W. "Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides". *Journal of Applied Polymer Science*. 11 (1967): 609.
- [30] Kreuz, J.A., Endrey, A.L., Gay, F.P., Sroog, C.E. "Studies of Thermal Cyclizations of Polyamic Acids and Tertiary Amine Salts". *Journal of Polymer Science: Part A-1*. 4 (1966): 2607.
- [31] Kaas, R.L. "Autocatalysis and Equilibrium in Polyimide Synthesis". *Journal of Polymer Science*. 19 (1981): 2255.
- [32] Dao, B., Hodgkin, J., Morton, T.C. "Important Factors Controlling Synthesis

- of Imides in Water". *High Performance Polymers*. 11 (1999): 205.
- [33] Park, S.J., Cho, K.S., Kim, S.H. "A study on dielectric characteristics of fluorinated polyimide thin film". *Journal of Colloid and Interface Science*. 272 (2004): 384.
- [34] Sadanobu, J. "High Modulus poly(p-phenylenepyromellitimide) films obtained using a novel gel-drawing technique" in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Mittal, K.L. ed. VSP. Netherlands, 2003.
- [35] Ogi, T., Benten, H., Ito, S. "Nanostructure of polyimide and poly(isobutyl methacrylate) monolayer films studied by interlayer electron transfer between porphyrin and pyromellitic diimide moieties". *Thin Solid Films*. 515 (2007): 3107.
- [36] Cho, S.Y., Lee, C.H., Oh, S.Y., Chung, C.M. "Preparation and characterization of nanoporous polyimide films from triblock copolyimides". *Ultramicroscopy*. 108 (2008): 1220.
- [37] Espuche, E., David, L., Rochas, C., Afeld, J.L., Compton, J.M., Thompson, D.W., Thompson, D.S., Kranbuehl, D.E. "In situ generation of nanoparticulate Lanthanum(III) oxide-polyimide films: characterization of nanoparticle formation and resulting polymer properties". *Polymer*. 46 (2005): 6657.
- [38] Kitano, Y., Usami, I., Obata, Y., Okuyama, K., Jinda, T. "The crystal structure of a rigid-rod aromatic polyimide: application of a molecular simulation technique to calculate the structure". *Polymer*. 36 (1995): 1123.
- [39] Varma, I.K. "Effect of structure on the thermal behaviour of bisitaconimide resins" in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Mittal, K.L. ed. VSP. Netherlands, 2003.
- [40] Dolden, J.G. "Calculation of Mesogenic Index with Emphasis Upon LC-Polyimides" in *Progress in Polyimide Chemistry II*. Kircheldorf, H.R. ed. Springer. Germany: 1999.
- [41] Moon, Y.D., Lee, Y. M. "Synthesis and Properties of Siloxane Containing Copolyimides". *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*. 2 (1991): 340.

-
- [42] Furukawa, N.; Yamada, Y.; Kimura, Y. "Preparation and Stress Relaxation Properties of Thermoplastic Polysiloxane-Block-Polyimides". *High Perform. Polym.* 8 (1996): 617.
- [43] McGrath, J. E., Dunson, D.L., Mechem, S.J., Hedrick, J. I. "Synthesis and Characterization of Segmented Polyimide-Polyorganosiloxane Copolymers" in *Progress in Polyimide Chemistry II*. Kircheldorf, H.R. ed. Springer. Germany: 1999.
- [44] Kreuz, J.A., Hsiao, B., Renner, C.A., Goff, D.L. "Crystalline Homopolyimides and Copolyimides Derived from 3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic Dianhydride/1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzene/1,12-Dodecanediamine. 1. Materials, Preparation, and Characterization". *Macromolecules*. 28 (1995): 6926.
- [45] Furukawa, N., Yamada, Y., Kimura, Y. "Lap Shear Bond Strength of Thermoplastic Polyimides and Copolyimides". *Performance Polymers*. 9 (1997): 17.
- [46] Farr, I.V., Glass, T.E., Ji, Q., McGrath, J.E. "Synthesis and Characterization of Diaminophenylindane Based Polyimides via Ester-Acid Solution Imidization". *High Performance Polymers*. 9 (1997): 345.
- [47] Tamaki, R.; Choi, J.; Laine, R.M. "A Polyimide Nanocomposite from Octa(aminophenyl)silsesquioxane". *Chemistry of Materials*. 15 (2003): 793.
- [48] Gaw, K.O., Kakimoto, M. "Polyimide-Epoxy Composites" in *Progress in Polyimide Chemistry I*. Kircheldorf, H.R. ed. Springer. Germany: 1999.
- [49] Yeganeh, H., Mehdipour-Ataei, S., Ghaffari, M. "Preparation and Properties of Novel Poly(urethane-imide)s via Blending of Reactive Polyimide and Epoxy Terminated Urethane Prepolymers". *High Performance Polymers*. 20 (2008): 126.
- [50] Kim, J.B. "Structure Modification and Sintering Behaviors of Infusible Aromatic Polyimide". *Polymer(Korea)*. 18 (1994): 976.
- [51] Samyn, P., Quintelier, J., Schoukens, G., De Baets, P. "The sliding behaviour of sintered and thermoplastic polyimides investigated by thermal and Raman spectroscopic measurements". *Wear*. 264 (2008): 869.

- [52] Lienert, K.W. "Poly(ester-imide)s for Industrial Use" in *Progress in Polyimide Chemistry II*. Kricheldorf, H.R. ed. Springer. Germany: 1999.
- [53] Hamciuc, C., Hamciuc, E., Sava, I., Diaconu, I., Bruma, M. "New Fluorinated poly(imide-ether-amide)s". *High Performance Polymers*. 12 (2000): 265.
- [54] Yokota, R., Yamamoto, S., Yano, S., Sawaguchi, T., Hasegawa, M., Yamaguchi, H., Ozawa, H., Sato, R. "Molecular design of heat resistant polyimides having excellent processability and high glass transition temperature". *High Performance Polymers*. 13 (2001): S61.
- [55] Grenier-Loustalot, M.F., Trillaud, M., Grenier, P. "Functionalized poly-imide-amides: molten state reaction mechanisms and kinetics". *High Performance Polymers*. 8 (1996): 185.
- [56] Kricheldorf, H.R. "Liquid Crystalline Polyimides" in *Progress in Polyimide Chemistry II*. Kricheldorf, H.R. ed. Springer. Germany: 1999.
- [57] Abajo de, J., Campa de la, J.G., "Processable Aromatic Polyimides" in *Progress in Polyimide Chemistry I*. Kricheldorf, H.R. ed. Springer. Germany, 1999.
- [58] Burks, H.D., St. Clair, T. "Siloxane Modified Polyethersulfimide". *Journal of Applied Polymer Science*. 34 (1987): 351.
- [59] Kim, Y.S., Lee, K.H., Jung, J.C. "Synthesis of novel polyimides from dianhydrides with flexible side chains" in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Mittal, K.L. ed. VSP. Netherlands, 2003.
- [60] Mison, P., Sillion, B. "Thermosetting Oligomers Containing Maleimides and Nadiimides End-Groups" in *Progress in Polyimide Chemistry I*. Kricheldorf, H.R. ed. Springer. Germany, 1999.
- [61] St. Clair, A., St. Clair, T. "Structure-Property Relationships of Isomeric Addition Polyimides Containing Nadimide End Groups". *Polymer Engineering and Science*. 16 (1976): 314.
- [62] Takekoshi, T. "Synthesis of Polyimides" in *Polyimides: Fundamentals and*

- Applications*. Ghosh, M.K., Mittal, K.L. ed. Wiley and Sons. USA, 1996
- [63] Tamai, S., Yamaguchi, A., Ohta, M. "Melt processible polyimides and their chemical structures". *Polymer*. 37 (1996): 3683.
- [64] Chiefari, J., Dao, B., Groth, A., Hodgkin, J. "Water as Solvent in Polyimide Synthesis: Thermoset and Thermoplastic Examples". *High Performance Polymers*. 15 (2003): 269.
- [65] ThomINETTE, F., Merdas, I., Verdu, J. "Humid ageing of polyetherimide: Chemical and physical interactions with water" in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Mittal, K.L. ed. VSP. Netherlands, 2003.
- [66] Campbell, J.A., Goodwin, A.A., Mercer, F.W., Reddy, V. "Studies on a miscible polyimide blend". *High Performance Polymers*. 9 (1997): 263.
- [67] Hu, X., Zhang, J., Yue, C.Y., Zhao, Q. "Thermal and morphological properties of polyetherimide modified bismaleimide resins". *High Performance Polymers*. 12 (2000): 419.
- [68] Hobson, S.T., Shea, K.J. "Bridged Bisimide Polysilsesquioxane Xerogels: New Hybrid Organic-Inorganic Materials". *Chemistry of Materials*. 9 (1997): 616.
- [69] Chiefari, J., Dao, B., Groth, A., Hodgkin, J. "Water as Solvent in Polyimide Synthesis II: Processable Aromatic Polyimides". *High Performance Polymers*. 18 (2006): 31.
- [70] Hou, T.H., Bryant, R.G. "Processing and properties of IM7/LARCTM-SI polyimide composites". *High Performance Polymers*. 9 (1997): 437.
- [71] Liaw, D.J., Chen, W.H., Huang, C.C. "Synthesis and characterization of new organosoluble poly(ether imide)s derived from various novel bis(ether anhydride)s" in *Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*. Mittal, K.L. ed. VSP. Netherlands, 2003.
- [72] Gao, S.Q., Zhang, Y.L., Li, J.Z., Shi, Y.Y. "Synthesis and characterization of short carbon fibre-reinforced PMR-type polyimide composites". *High Performance Polymers*. 11 (1999): 167.

- [73] Hao, J.Y., Hu, A.J., Gao, S.Q., Wang, X.C., Yang, S.Y. "Processable polyimides with high glass transition temperature and high storage modulus retention at 400°C". *High Performance Polymers*. 13 (2001): 211.
- [74] Hou, T.H., St. Clair, T.L. "IM7/LARCTM-IAX3 polyimide composites". *High Performance Polymers*. 10 (1998): 193.
- [75] Xiao, T.J., Gao, S.Q., Hu, A.J., Wang, X.C., Yang, S.Y. "Thermosetting polyimides with improved impact toughness and excellent thermal and thermo-oxidative stability". *High Performance Polymers*. 13 (2001): 287.
- [76] Chen, J., Yang, S., Tao, Z., Hu, A., Fan, L. "Processing and Properties of Carbon Fiber-reinforced PMR Type Polyimide Composites". *High Performance Polymers*. 18 (2006): 377.
- [77] Matsumoto, H., Kyushin, S., Unno, M., Tanaka, R. "Synthesis, structures, and properties of ladder oligosilanes and ladder oligogermanes". *Journal of Organometallic Chemistry*. 611 (2000): 52.
- [78] Agaskar, P.A., Klemperer, W.G. "The higher hydridospherosiloxanes: synthesis and structures of $H_nSi_nO_{1.5n}$ ($n = 12, 14, 16, 18$)". *Inorganica Chimica Acta*. 229 (1995): 355.
- [79] Wang, J., He, C., Lin, Y., Chung, T.S. "Studies on the thermal stability of F- and non-F-containing ladder polyepoxysilsesquioxanes by TGA-FTIR". *Thermochimica Acta*. 381 (2002): 83.
- [80] Schellenberg, F.M., Byer, R.L. "Vacuum-ultraviolet spectroscopy of dialkyl polysilanes". *Physical Review B. Rapid Communications*. 43 (1991): 10008.
- [81] Ching, W.Y., Xu, Y.N. "First-principles investigation of the optical properties of crystalline poly(di-n-hexylsilane)". *Physical Review B*. 54 (1996): 13546.
- [82] Liu, Q., Wu, H.J., Lewis, R., Maciel, G.E., Interrante, L.V. "Investigation of the Pyrolytic Conversion of Poly(silylenemethylene) to Silicon Carbide," *Chemistry of Materials*. 11(1999): 2038.
- [83] Yagci, Y., Jockusch, S., Turro, N.J. "Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities". *Macromolecules*. 43 (2010): 6245.
- [84] Lalevee, J., Dirani, A., El-Roz, M., Allonas, X., Fouassier, P. "Silanes as

- New Highly Efficient Co-initiators for Polymerization in Aerated Media". *Macromolecules*. 41 (2008): 2003.
- [85] Lavee, J., Tehfe, M.A., Gigmes, D., Fouassier, P. "On the Favorable Interaction of Metal Centered Radicals with Hydroperoxides for an Enhancement of the Photopolymerization Efficiency Under Air". *Macromolecules*. 43 (2010): 6608.
- [86] Okamura, K. "Ceramic Fibers from Polymer Precursors". *Composites*. 18 (1987): 107.
- [87] Xiong, L., Xu, Y., Li, Y., Xia, X. "Synthesis of SiC ceramic fibers from nuclear reactor irradiated polycarbosilane ceramic precursor fibers". *Journal of Materials Science*. 43 (2008): 4849.
- [88] Zheng, C.M., Li, X.D., Wang, H., Zhu, B. "Thermal stability and curing kinetics of polycarbosilane fibers". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 16 (2006): 44.
- [89] Schäfer, W., Vogel, W.D. „Faserverstärkte Keramiken hergestellt durch Polymerinfiltration“ in *Keramische Verbundwerkstoffe*. Krenkel, W. ed. Wiley-VCH Verlag. Germany, 2003.
- [90] Interrante, L.V., Whitmarsh, C.W., Sherwood, W. "Fabrication of SiC Matrix Composites by Liquid Phase Infiltration with a Polymeric Precursor". *Proceedings of the Material Research Society*. 345 (1995): 139.
- [91] Krueger, C.R., Rochow, E. "Polysilazanes". *Journal of Polymer Science: Part A*. 2 (1964): 3179.
- [92] Ya-Li, Y., Riedel, R., Steiger, J., von Seggern, H. "Novel Transparent Polysilazane Glass: Synthesis and Properties". *Advanced Engineering Materials*. 2 (2000): 290.
- [93] Kulpinski, J., Lasocki, Z. "Silazane Oligomers and Polymers with Phenylene Spacing Groups". *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 30 (1992): 461.
- [94] Shah, S., Raj, R. "Mechanical Properties of a fully dense polymer derived ceramic made by a novel pressure casting process". *Acta Materialia*. 50

- (2002): 4093.
- [95] Asthana, A., Asthana, Y., Sung, I.K., Kim, D.P. "Novel transparent poly(silazane) derived solvent resistant, bio-compatible microchannels and substrates: application in microsystem technology". *Lab on a Chip*. 6 (2006): 1200.
- [96] Ya-Li, L., Kroke, E., Klonczinsky, A., Riedel, R. "Synthesis of Monodisperse Spherical Silicon Dicarbondiimide Particles". *Advanced Materials*. 12 (2000): 956.
- [97] Jaschke, B., Klingebiel, U., Riedel, R., Doslik, N., Gadow, R. "Cyclosilazanes and borazines: polymer precursor to silicon- and boron-containing ceramics". *Applied Organometallic Chemistry*. 14 (2000): 671.
- [98] Gadow, R., Kern, F. "Continuous Liquid Phase Coating of Carbon Fibers with Kion VL20 Polysilazane". *Advanced Engineering Materials*. 5 (2003): 799.
- [99] Bill, J., Seitz, J., Thurin, G., Duerr, J., Canel, J., Janos, B.Z., Jalowiecki, A., Sauter, D., Schempp, S., Lamparter, H.P., Mayer, J., Aldinger, F. "Structure Analysis and Properties of Si-C-N Ceramics Derived from Polysilazanes". *Phys. Stat. Sol.* 166 (1998): 269.
- [100] Chow, A.W., Hamlin, R.D., Blum, Y., Laine, R.M. "Polymerization Kinetics of Polysilazane by Transition Metal Catalyzed Dehydrocoupling Reaction". *Journal of Polymer Science. Part C: Polymer Letters*. 26 (1988): 103.
- [101] Duguet, E., Schappacher, M., Soum, A. "Cationic Ring-opening Polymerization of Hexamethylcyclodisilazane: General Aspects and Tentative Mechanisms". *Polymer International*. 33 (1994): 129.
- [102] Choong Kwet Yive, N. S., Corriu, R. J. P., Leclercq, D., Mutin, P. H., Vioux, A. "Silicon carbonitride from polymeric precursors: thermal cross-linking and pyrolysis of oligosilazane model compounds". *Chemistry of Materials*. 4 (1992): 141.
- [103] Lavedrine, A., Bahloul, D., Goursat, P., Choong Kwet Yive, N. S., Corriu, R. J. P., Leclercq, D., Mutin, P. H., Vioux, A. "Pyrolysis of polyvinylsilazane precursors to silicon carbonitride". *Journal of the European Ceramic Society*. 8 (1991): 221.

-
- [104] Mezger, T. *The Rheology Handbook for users of rotational and oscillatory rheometers*. 2nd Edition. Germany: Hanser Verlag, 2006.
- [105] Physikalische Chemie, Universität Bayreuth. *Rheologie von kolloidalen Suspensionen*. Germany: Universität Bayreuth, 2007.
- [106] Jeon, H.G., Mather, P.T., Haddad, T.S. "Shape memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS)copolymers". *Polymer International*. 49 (2000): 453.
- [107] Unno, M., Alias Bahri, S., Arai, M., Takada, K., Tanaka, R., Matsumoto, H. "Synthesis and Characterization of Cage and Bicyclic Silsesquioxanes via Dehydration of Silanols". *Applied Organometallic Chemistry*. 13 (1999): 303.
- [108] Tamaki, R., Tanaka, Y., Asuncion, M.Z., Choi, J., Laine, R.M. "Octa(aminophenyl)silsesquioxane as a Nanoconstruction site". *Journal of the American Chemical Society*. 123 (2001): 121416.
- [109] Feher, F.J., Soulivong, D., Eklund, A.G., Wyndham, K.D. "Cross-metathesis of alkenes with vinyl-substituted silsesquioxanes and sphaerosilicates: a new method for synthesizing highly-functionalized Si/Oframeworks". *Chem. Commun.* (1997): 1185.
- [110] Lichtenhan, J.D., Otonari, Y.A., Carr, M.J. "Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers". *Macromolecules*. 28 (1995): 8435.
- [111] Baney, R.H., Itoh, M., Sakakibara, A., Suzuki, T. "Silsesquioxanes". *Chem. Rev.* 95 (1995): 1409.
- [112] Li, G.Z., Yamamoto, T., Nozaki, K., Hikosaka, M. "Effect of crystallization conditions on single crystals of ladderlike polyphenylsilsesquioxane (PPSQ)". *Polymer*. 41 (2000): 2827.
- [113] Li, G.Z., Matsuda, T., Nishioka, A., Miyata, K., Masubuchi, Y., Koyama, K., Pittman, C.U. "Rheological Properties of Polystyrene Blends with Rigid Ladderlike Polyphenylsilsesquioxane". *Journal of Applied Polymer Science*. 96 (2005): 706.
- [114] Prado, L.A., Radovanovic, E., Pastore, H.O., Yoshida, I.V.P., Torriani, I.L. "Poly(phenylsilsesquioxane)s: Structural and Morphological Charac-

- terization". *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 38 (2000): 1580.
- [115] Andrianov, K.A., Zhdanov, A.A., Levin, V.Y. "Some Physical Properties of Organosilicon Ladder Polymers". *Ann. Rev. Mater. Sci.* 8 (1978): 313.
- [116] Wang, J., Wang, L. "The lower surface free energy achievements from ladder polysilsesquioxanes with fluorinated side chains". *Journal of Fluorine Chemistry*. 127 (2006): 287.
- [117] Suyama, K., Gunji, T., Arimitsu, K., Abe, Y. "Synthesis and Structure of Ladder Oligosilsesquioxanes: Tricyclic Ladder Oligomethylsilsesquioxanes". *Organometallics*. 25 (2006): 5587.
- [118] Lesniak, E., Michalska, Z.M., Chojnowski, J. "One-Step Synthesis of Thermoplastic Phenylsilsesquioxane Polymer and Its Copolymers with Diphenylsiloxanes". *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 8 (1998): 1.
- [119] Liu, C., Liu, Z., Xie, P., Dai, D., Zhang, R. "Synthesis and characterization of novel reactiveladder-like polysilsesquioxanes with side-chain ester groups (Ester-Ts)". *Polymer International*. 49 (2000): 509.
- [120] Motoya, T., Miyata, Y., Matsui, F., Namba, Y., Kamoi, N., Ohwaki, Y. "Ladder Silicon Oligomer Composition". US Patent: 5, 030, 699. Jul 09, 1991.
- [121] Volovsek, V., Bisticic, L., Dananic, V., Sapic, I.M. "DFT study of vibrational dynamics and structure of aminopropylsiloxane polymer". *Journal of Molecular Structure*. In Press.
- [122] Ishida, H., Shick, R., Hurwitz, F. "Rheology of phenylpropylsilsesquioxane in the fiber-spinning regime". *Macromolecules*. 23(1990): 5279.
- [123] Martinez, J. E., Combe, E. C., Pesun, I. "Rheological properties of vinyl polysiloxane impression pastes". *Dental Materials*. 17 (2001): 471.
- [124] Swallow F. E. "Viscosity of polydimethylsiloxane gum: Shear and temperature dependence from dynamic and capillary rheometry". *Journal of Applied Polymer Science*. 84 (2001): 2533.
- [125] Beigbeder, A., Bruzaud, S., Médéric, P., Aubry, T., Grohens, Y. "Rheologi-

- cal characterization of polydimethylsiloxane/HTiNbO₅ nano-composites prepared by different routes". *Polymer*. 46 (2005): 12279.
- [126] Balan, C.; Riedel, R. "Rheological investigations of a polymeric precursor for ceramic materials: experiments and theoretical modelling". *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 8 (2006): 648.
- [127] Katz, D., Zewi, I. G. "Correlation between molecular structure and some bulk properties of highly crosslinked polysiloxanes". *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 46 (1974): 139.
- [128] Tixier, T., Tordjeman, Ph. "Dynamic exponent of PDMS networks at the sol–gel transition". *Polymer*. 44 (2003): 6937.
- [129] Harshe, R., Balan, C., Riedel, R. "Amorphous Si(Al)OC ceramic from polysiloxanes: bulk ceramic processing, crystallization behavior and applications". *Journal of the European Ceramic Society*. 24 (2004): 3471.
- [130] Ngoumeni Yappi, R., Fasel, C., Riedel, R., Ischenko, V., Pippel, E., Woltersdorf, J., Clade, J. "Tuning of the Rheological Properties and Thermal Behavior of Boron-Containing Polysiloxanes". *Chemistry of Materials*. 2008, 20, 3601.
- [131] Kokott, S., Heymann, L., Motz, G. "Rheology and processability of multi-walled carbon nanotubes-ABSE polycarbosilazane composites". *Journal of the European Ceramic Society*. 28 (2008): 1015.
- [132] Li, Y., Fernandez-Recio, L., Gerstel, P., Srot, V., van Aken, P., Kaiser, G., Burghard, M., Bill, J. "Chemical Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes for the Reinforcement of Precursor-Derived Ceramics". *Chemistry of Materials*. 20 (2008): 5593.
- [133] Katsuda, Y., Gerstel, P., Narayanan, J., Bill, J., Aldinger, F. "Reinforcement of precursor-derived Si–C–N ceramics with carbon nanotubes". *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006): 3399.
- [134] Walter, S., Suttor, D., Erny, T., Hahn, B., Greil, P. "Injection moulding of polysiloxane/filler mixtures for oxycarbide ceramic composites". *Journal of the European Ceramic Society*. 16 (1996): 387.

- [135] Balan, C., Riedel, R. "Sol-Gel Modelling Associated with the Rheology of Polymeric Precursors of Ceramic Materials". *Applied Rheology*. 13 (2003): 251.
- [136] Arkles, B., Larson, G. *Silicon Compounds: Silanes & Silicones*. 2nd Edition. USA: Gelest, 2008.
- [137] Clariant. *Ceraset PURS® Data Sheet*. 1st Edition. Germany: Clariant, 2008.
- [138] Clariant. *Ceraset HTT1800® Data Sheet*. 1st Edition. Germany: Clariant, 2008.

8. Anhang 1: Sammlung spektroskopischer Dateien

Die Struktur der erhaltenen Zwischenprodukte und Endpolymere werden mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden und Elementaranalyse aufgeklärt. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Charakterisierung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen präsentiert. Andererseits wird die in dieser Arbeit angewendete Nomenklatur für die erhaltenen Verbindungen neben dem IUPAC-Name gegeben.

8.1 Gemeinsame Zwischenprodukte

tert-Butyl-N-(4-bromophenyl)carbamate (p-Bocanil), weißes Pulver:

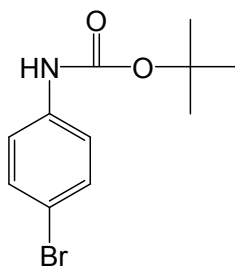


Abb. 73: Struktur von *tert*-Butyl-N-(4-bromophenyl)carbamate

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.37$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); 7.23 (d, 2H, Phenyl); 7.29 (d, 2H, Phenyl); 8.43 (s, 1H, $-\text{NH}-$).

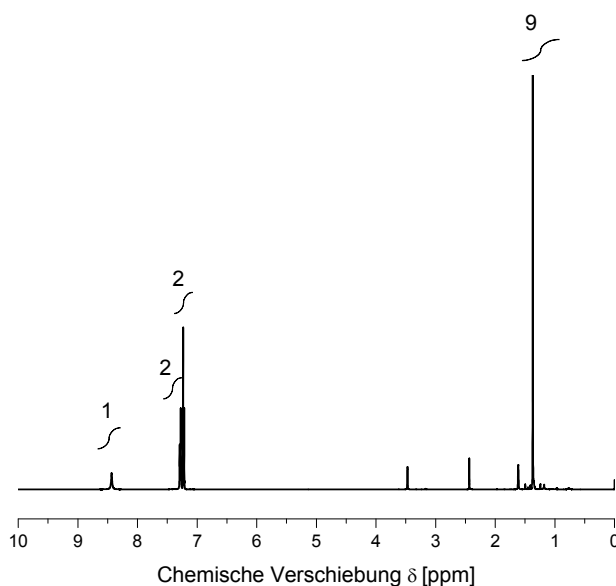


Abb. 74. ^1H -NMR Spektrum von *tert*-Butyl-N-(4-bromophenyl)carbamate.

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 28$ ($-\text{CH}_3$); 79 ($-\text{C}-$); 115 (Phenyl C-Br); 121 (Phenyl CH); 132 (Phenyl CH); 140 (Phenyl C-NH-); 154 ($-\text{C}=\text{O}$).

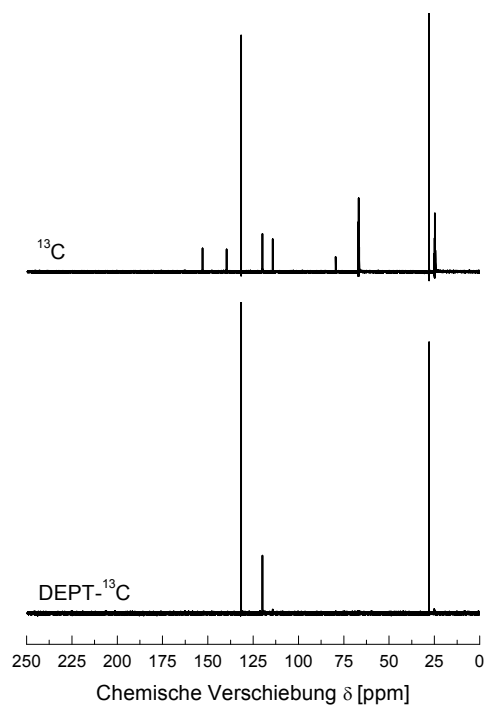


Abb. 75: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von *tert*-Butyl-N-(4-bromophenyl)carbamate

IR: ν (cm^{-1}) = 3367 (s, $-\text{NH}$); 2979 (s, $-\text{CH}_3$); 1696 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1068 (s, $-\text{Br}$).

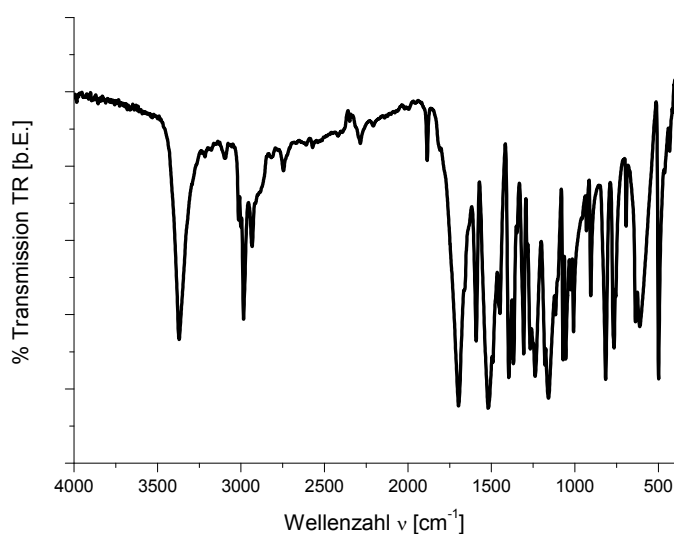


Abb. 76: FT-IR Spektrum von *tert*-Butyl-N-(4-bromophenyl)carbamate

tert-Butyl-N-(3-bromophenyl)carbamate (m-Bocanil), braunes Pulver:

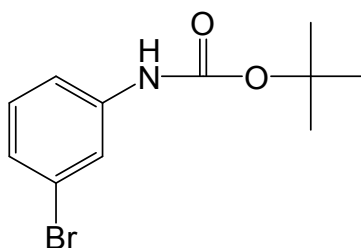


Abb. 77: Struktur von *tert*-Butyl-N-(3-bromophenyl)carbamate

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.5$ (s, 9H, $-\text{CH}_3$); 7.09 (te, 2H, Phenyl); 7.31(d, 1H, Phenyl); 7.81 (s, 1H, Phenyl); 8.6(s, 1H, $-\text{NH}-$).

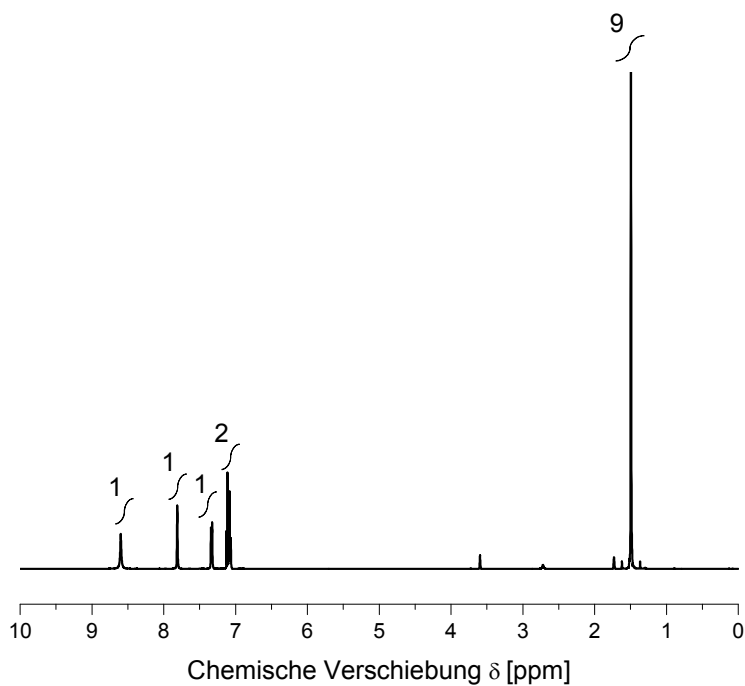


Abb. 78: ^1H -NMR Spektrum von *tert*-Butyl-N-(3-bromophenyl)carbamate

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 26$ ($-\text{CH}_3$); 78($-\text{C}-$); 114 (Phenyl CH); 119 (C-Br); 120 (Phenyl CH); 123 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH), 139 (Phenyl C-NH-); 150.9 ($-\text{C}=\text{O}$).

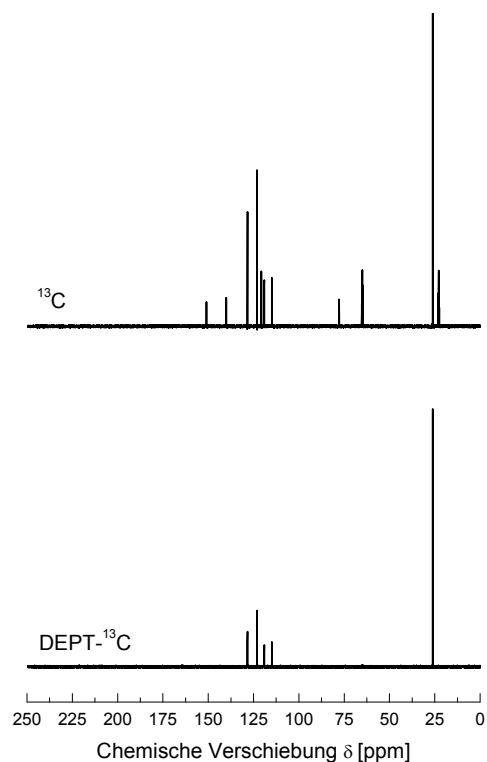


Abb. 79: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von *tert*-Butyl-N-(3-bromophenyl)carbamate

IR: ν (cm^{-1})= 3309 (s, -NH-); 2975 (s, -CH₃); 1609 (s, -C=O); 1068 (s, Phenyl C-Br).

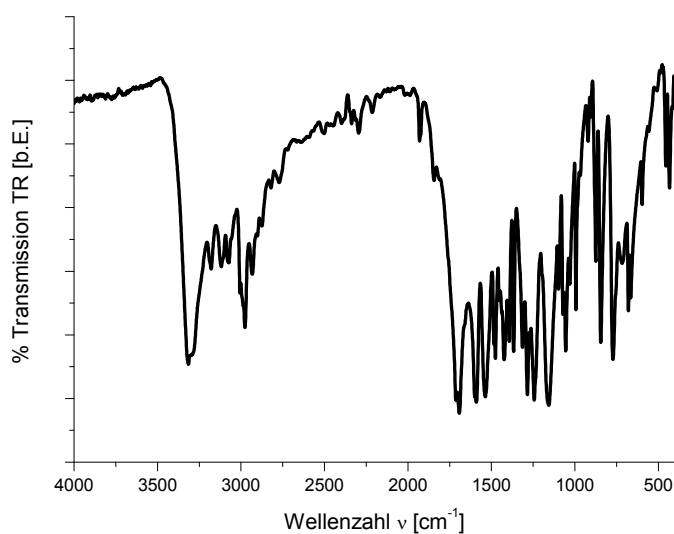


Abb. 80: FT-IR Spektrum von *tert*-Butyl-N-(3-bromophenyl)carbamate

8.2 Silanpolyimide

Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)silan (p-Bocsil), weißes Pulver:

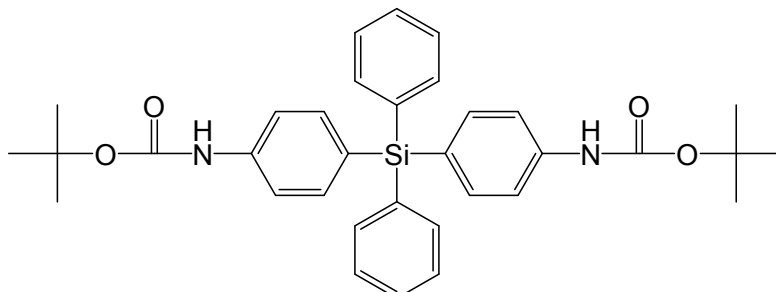


Abb. 81: Struktur von Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.37$ (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 7.04 (t, 4H, Phenyl CH); 7.22 (d, 8H, Phenyl CH); 7.32 (d, 4H, Phenyl CH); 7.37 (d, 2H, Phenyl CH); 8.57 (s, 2H, $-\text{NH}-$)

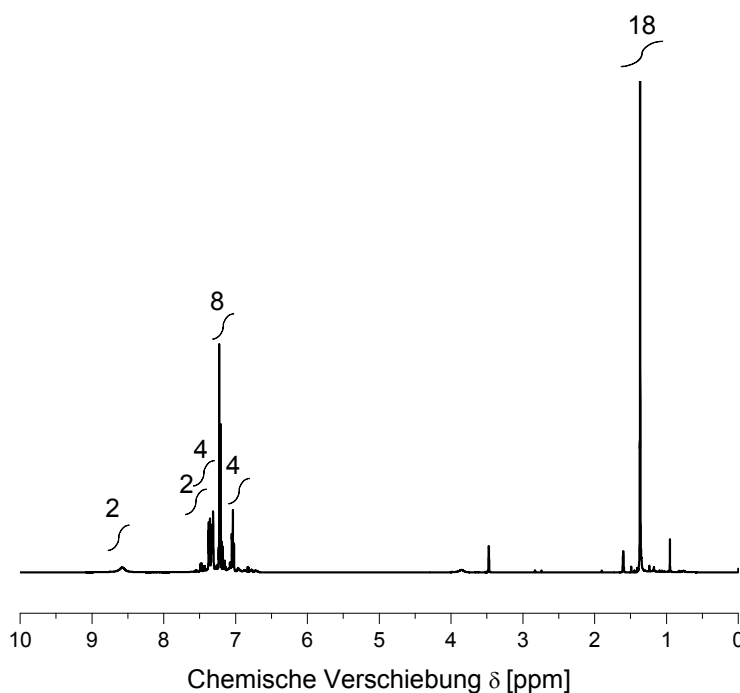


Abb. 82: ^1H -NMR Spektrum von Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 28$ ($-\text{CH}_3$); 79 ($-\text{C}-$); 120 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 131 (Phenyl CH); 134 (Phenyl C-Si-); 139 (Phenyl C-NH-); 152 ($-\text{C}=\text{O}$).

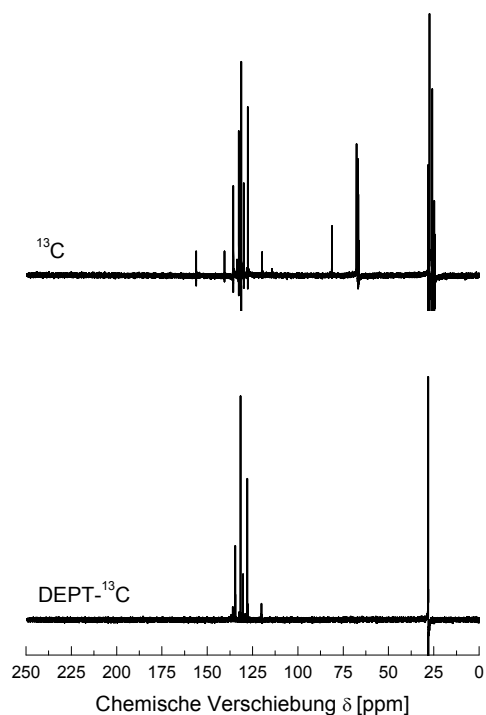


Abb. 83: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

^{29}Si (500MHz, THF-d_8): $\delta(\text{ppm}) = -42$.

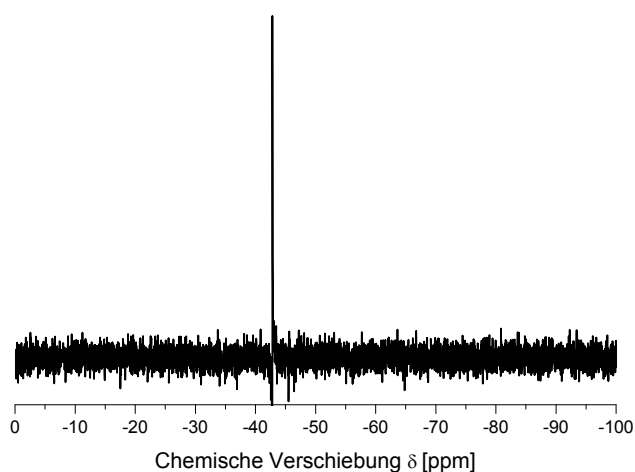


Abb. 84: ^{29}Si -NMR Spektrum von Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

IR: ν (cm^{-1})= 3399 (s, -NH-); 2975 (s, -CH₃); 1696 (s, -C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (m, Si-C Phenyl); 697 (s, Si-C Phenyl).

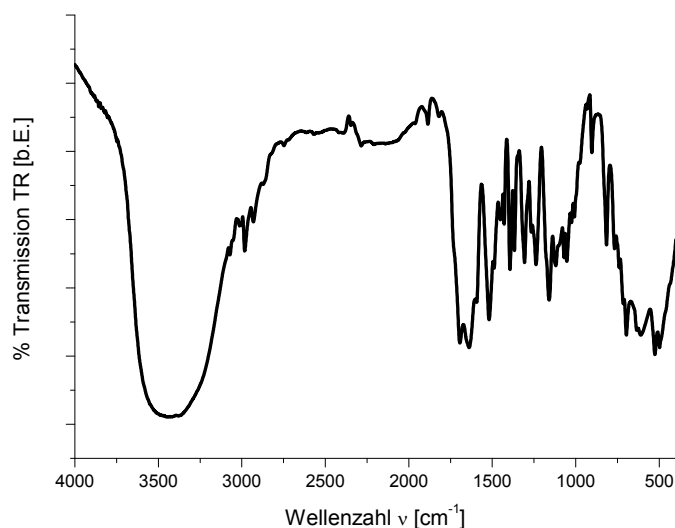


Abb. 85: FT-IR Spektrum von Diphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

Diphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan (m-Bocsil), braunes Pulver:

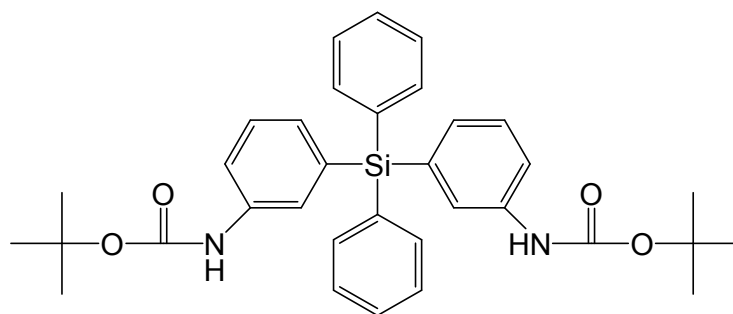


Abb. 86: Struktur von Diphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

NMR:

¹H (500MHz, THF-d₈): δ (ppm)= 1.17 (s, 18H, -CH₃); 6.78 (te, 4H, Phenyl CH); 6.87 (t, 2H, Phenyl CH); 6.9 (te, 4H, Phenyl CH); 7.03(d, 2H, Phenyl CH); 7.29 (te, 2H, Phenyl CH); 7.35 (d, 2H, Phenyl CH); 7.5 (s, 2H, Phenyl CH); 8.35 (s, 2H, -NH-).

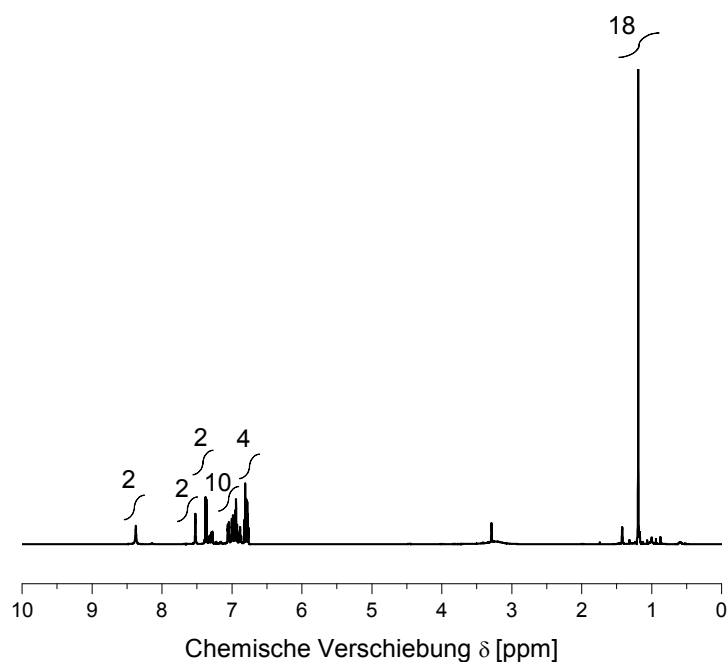


Abb. 87: ^1H -NMR Spektrum von Diphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

^{13}C (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 26.5$ ($-\text{CH}_3$); 114 (Phenyl CH); 117 (Phenyl CH); 118 (Phenyl CH); 123 (Phenyl CH); 125 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 133 (Phenyl $-\text{CH}-$); 135 (Phenyl $-\text{C}-\text{Si}$); 139 (Phenyl C-NH-); 151 ($\text{C}=\text{O}$).

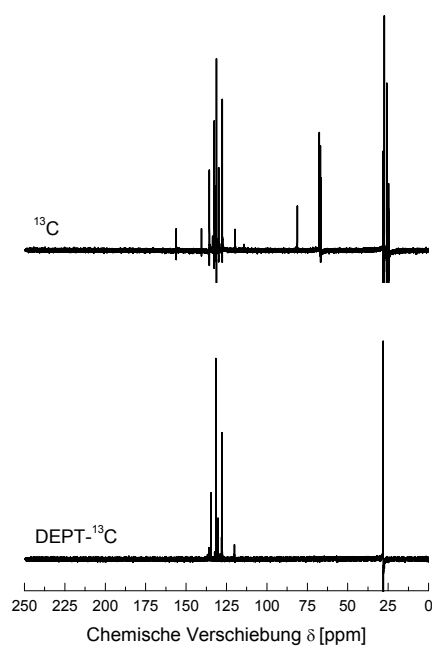


Abb. 88: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von Diphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -42$.

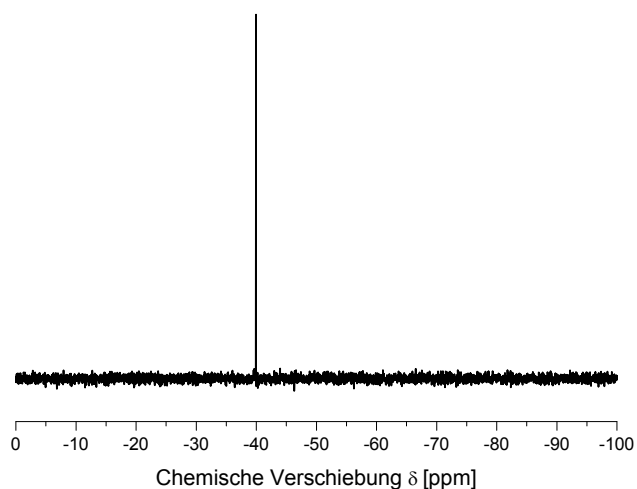


Abb. 89: ^{29}Si -NMR Spektrum von Diphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

IR: ν (cm^{-1}) = 3377 (s, -NH-); 2974 (s, -CH₃); 1693 (s, C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (m, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

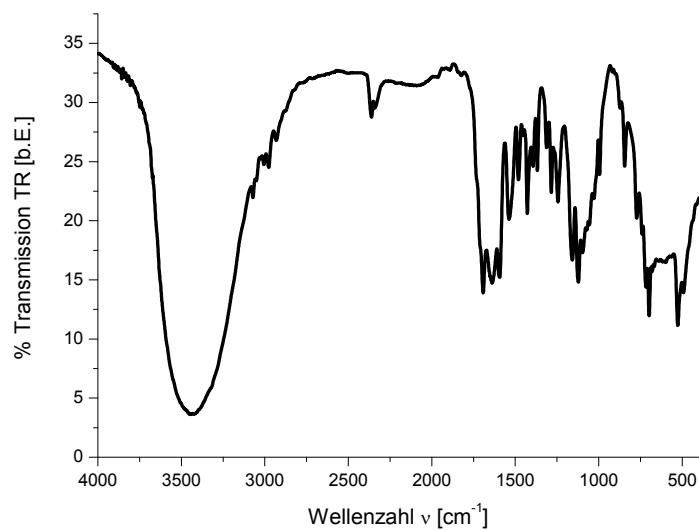


Abb. 90: FT-IR Spektrum von Diphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan (p-Monsil), braunes Pulver:

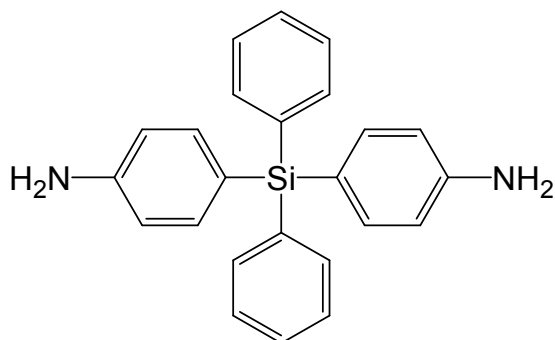


Abb. 91: Struktur von Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 6.60$ (d, 4H, $-\text{NH}_2$); 6.99 (d, 4H, Phenyl CH); 7.14 (te, 8H, Phenyl CH); 7.36 (d, 4H, Phenyl CH); 7.46 (t, 2H, Phenyl CH).

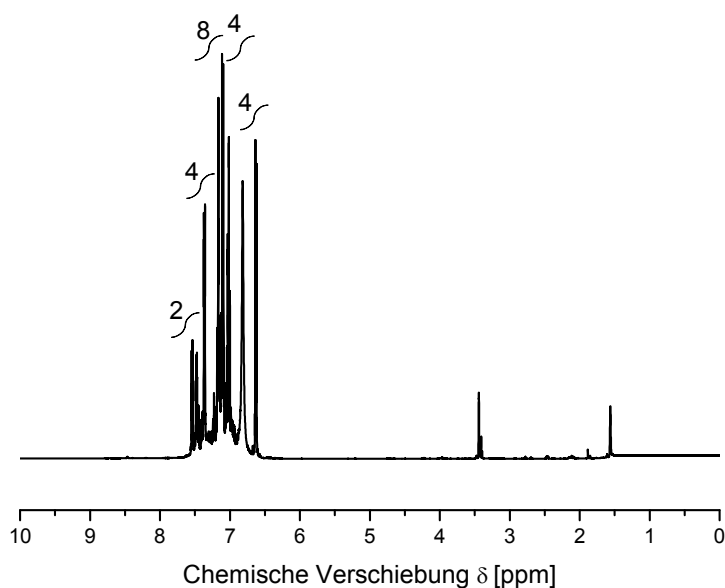


Abb. 92: ^1H -NMR Spektrum von Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 120$ (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 131 (Phenyl CH); 134 (Phenyl C-Si-); 139 (Phenyl C- NH_2).

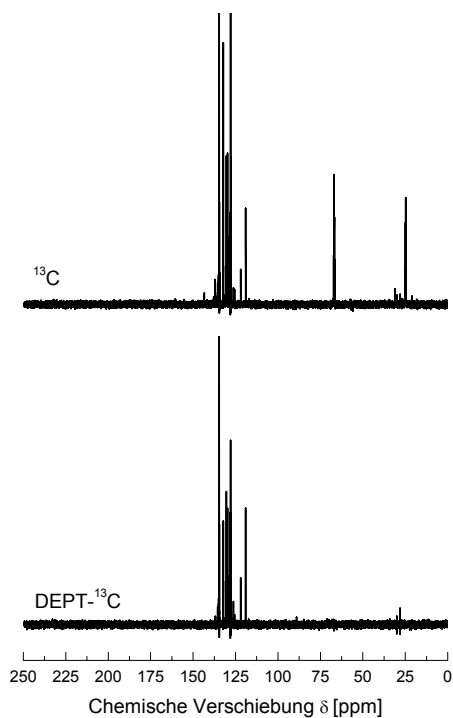


Abb. 93: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -42$.

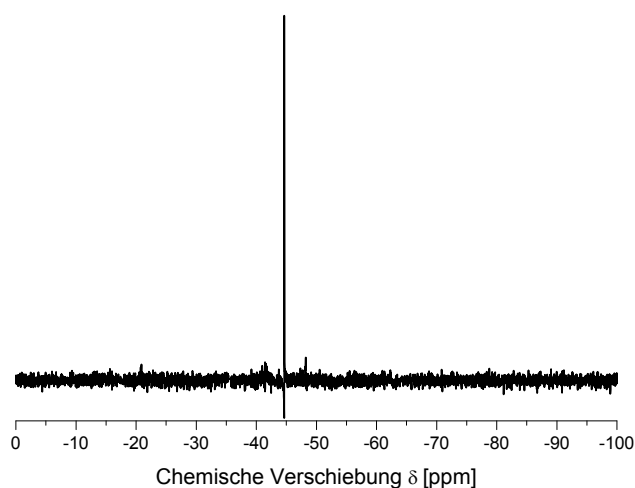


Abb. 94: ^{29}Si -NMR Spektrum von Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan

IR: $\nu(\text{cm}^{-1}) =$ 3616 (m, $-\text{NH}_2$); 3381 (s, $-\text{NH}_2$); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (m, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

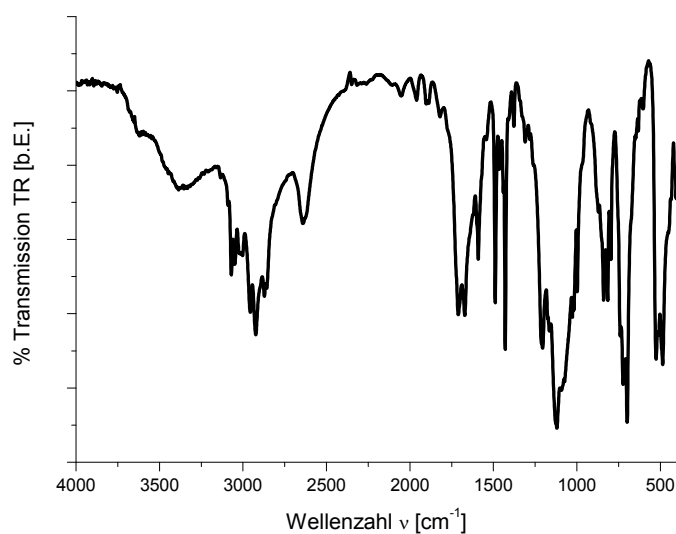


Abb. 95: FT-IR Spektrum von Bis(4-aminophenyl)diphenylsilan

EA: C=78.0%, H=6.0%, N=7.6%, Si=7.6%.

Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan (m-Monsil), braunes Pulver:

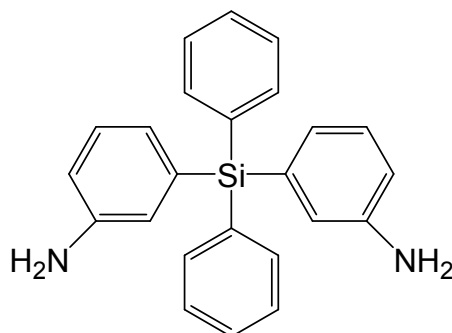


Abb. 96. Struktur von Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan.

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 6.51$ (d, 4H, $-\text{NH}_2$); 6.69 (d, 4H, Phenyl CH); 6.78 (d, 2H, Phenyl CH); 6.89 (t, 2H, Phenyl CH); 7.16 (t, 4H, Phenyl CH); 7.31 (t, 2H, Phenyl CH); 7.53 (d, 4H, Phenyl CH).

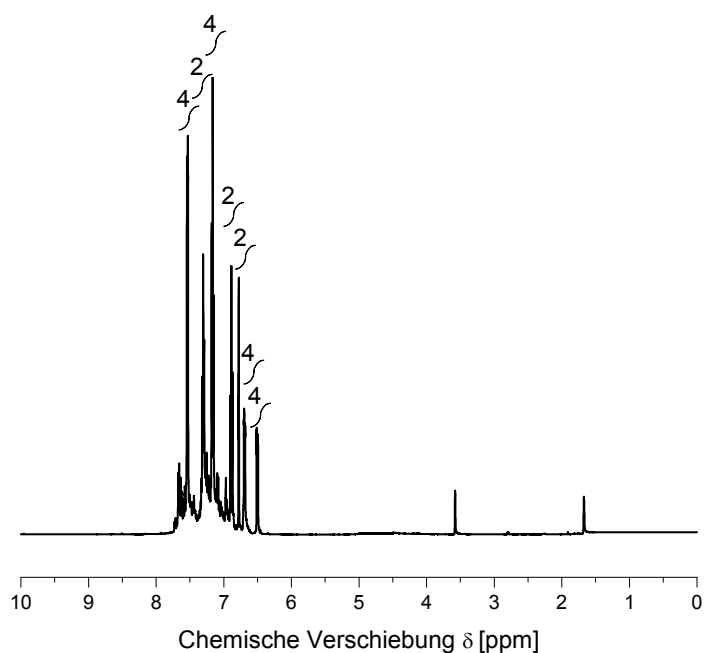


Abb. 97: ^1H -NMR Spektrum von Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan

^{13}C (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 113$ (Phenyl CH); 117 (Phenyl CH); 119 (Phenyl CH); 122 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 129 (Phenyl CH); 130.4 (Phenyl CH); 134 (Phenyl C-Si-); 150 (Phenyl C-NH₂).

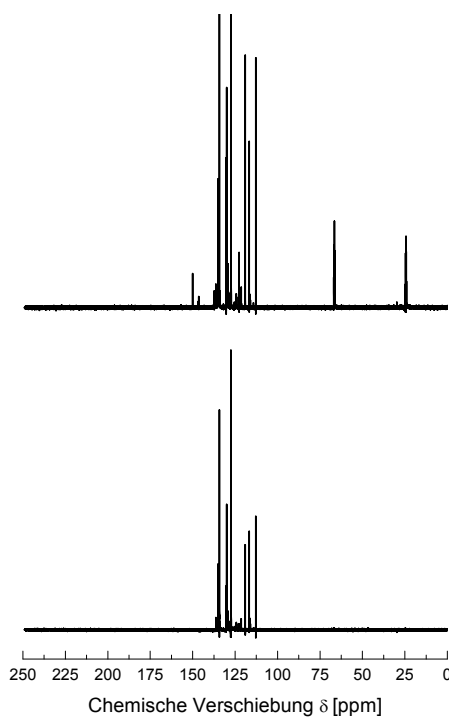


Abb. 98: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -42$.

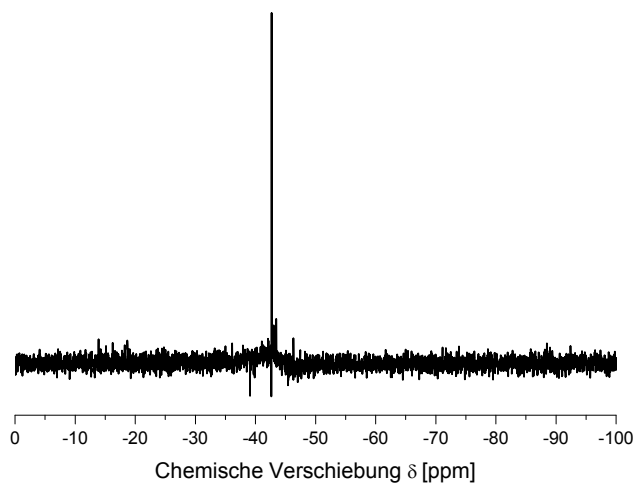


Abb. 99: ^{29}Si -NMR Spektrum von Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan

IR: ν (cm^{-1}) = 3462 (m, $-\text{NH}_2$); 3372 (s, $-\text{NH}_2$); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (m, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

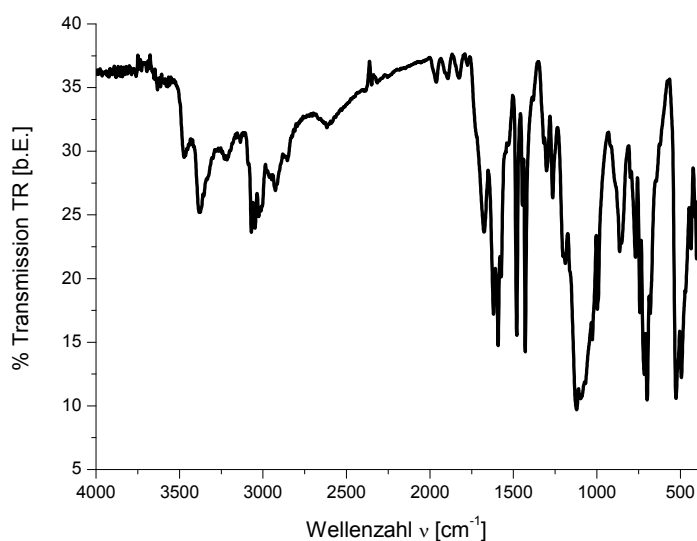


Abb. 100: FT-IR Spektrum von Bis(3-aminophenyl)diphenylsilan

p-Polsil, gelbes Pulver:

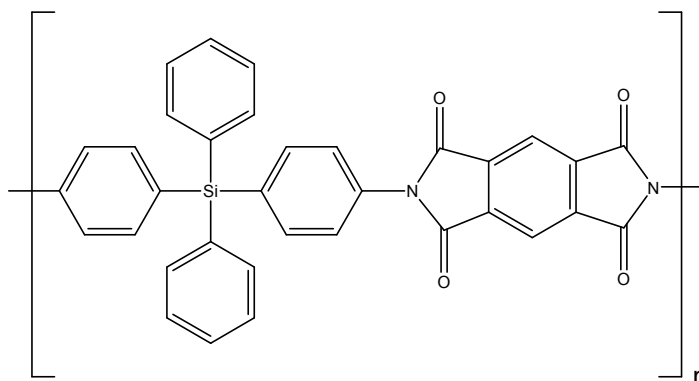


Abb. 101: Struktur von p-Polsil

IR: ν (cm^{-1})= 1773 (m, Imid); 1716 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1427 (s, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

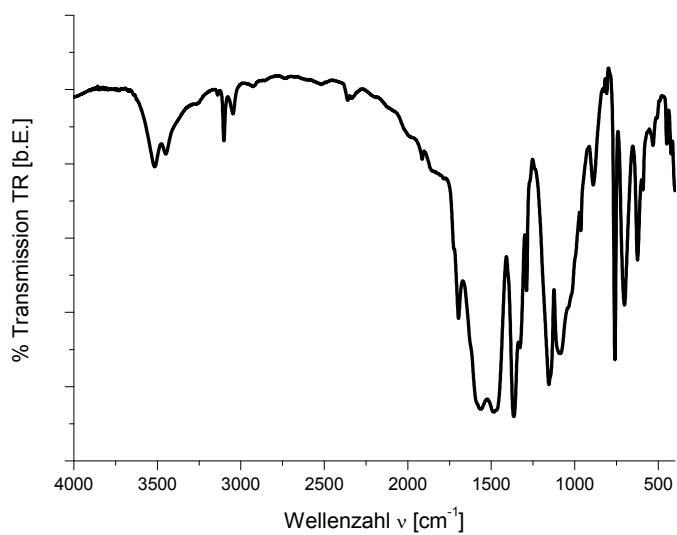


Abb. 102: FT-IR Spektrum von p-Polsil

m-Polsil, gelbes Pulver:

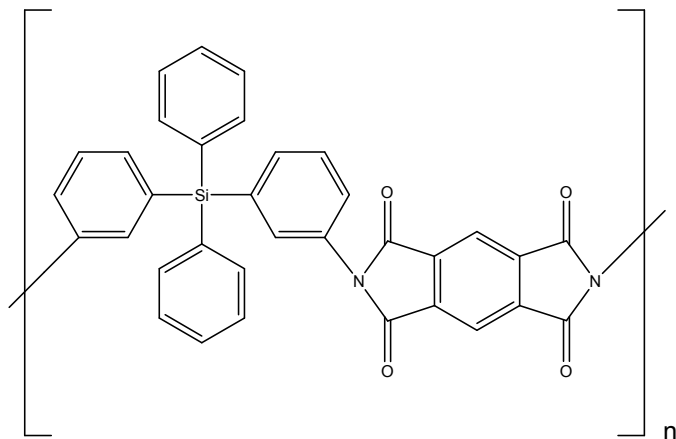


Abb. 103: Struktur von m-Polsil

IR: ν (cm^{-1})= 1773 (m, Imid); 1716 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1427 (s, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

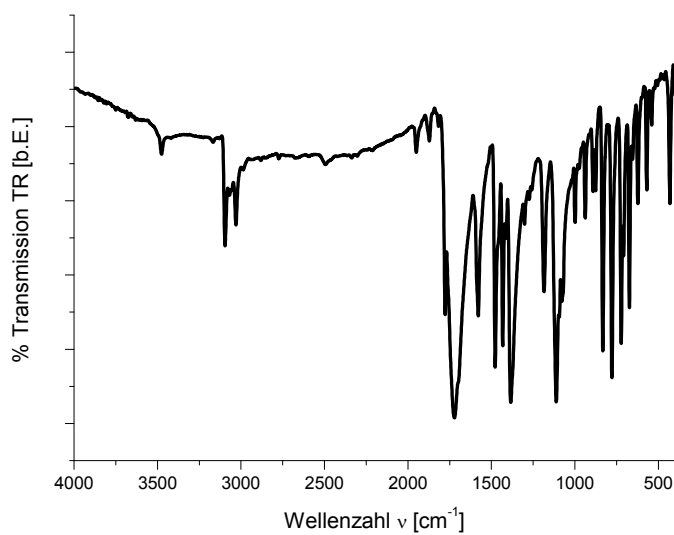


Abb. 104: FT-IR Spektrum von m-Polsil

p-Phenopolsil, gelbes Pulver:

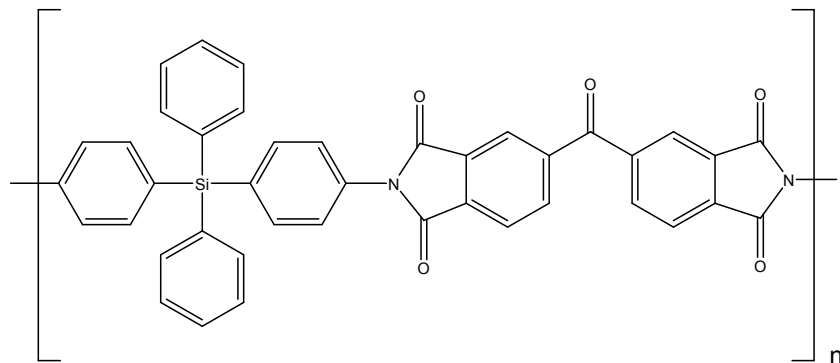


Abb. 105: Struktur von p-Phenopolsil

IR: ν (cm^{-1})= 1786 (m, Imid); 1708 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1427 (m, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

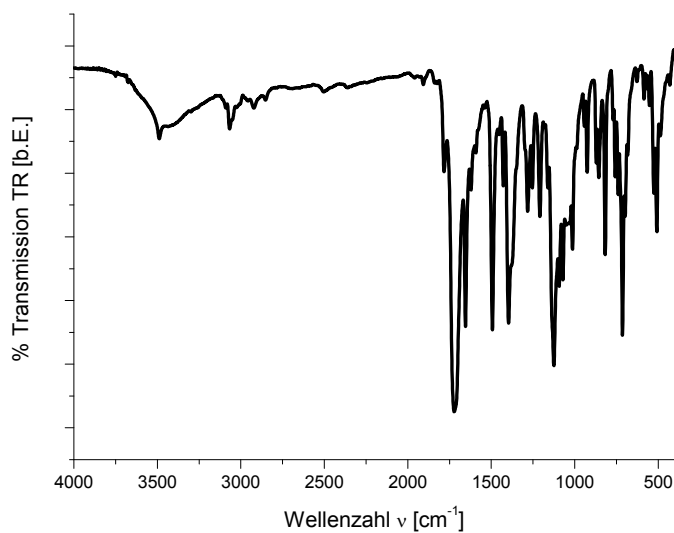


Abb. 106: FT-IR Spektrum von p-Phenopolsil

EA: C=76.0%, H=4.4%, N=4.1%, O=11.5%, Si=4.15%

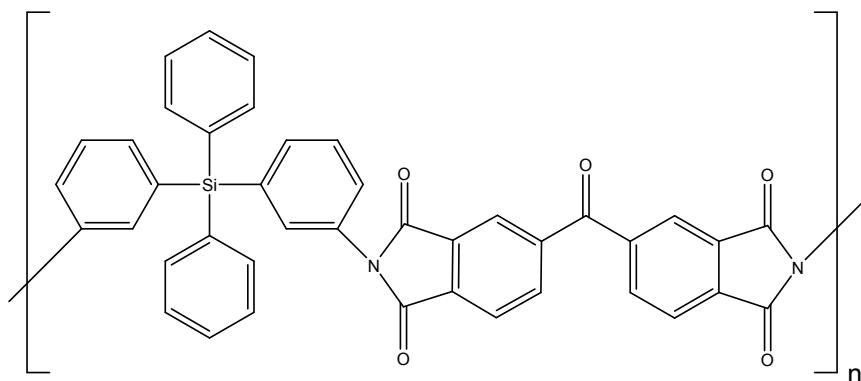
M-Phenopolsil, weißes Pulver:

Abb. 107: Struktur von *m*-Phenopolsil

IR: ν (cm⁻¹)= 1780 (m, Imid); 1723 (s, -C=O); 1427 (m, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

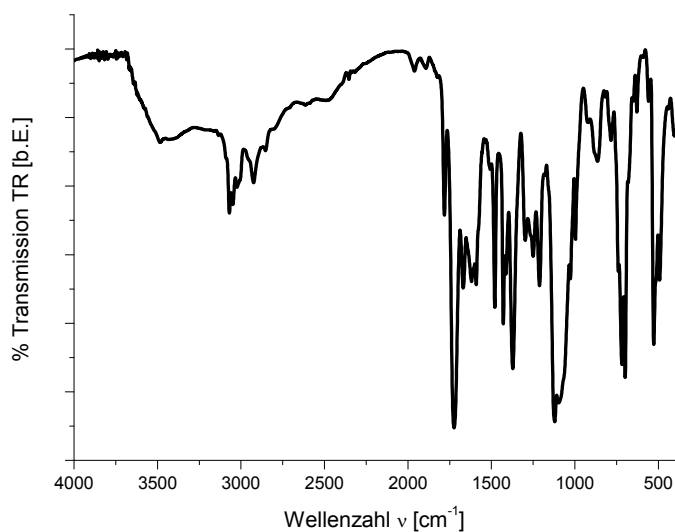


Abb. 108: FT-IR Spektrum von *m*-Phenopolsil

p-OxyPolsil, weißes Pulver:

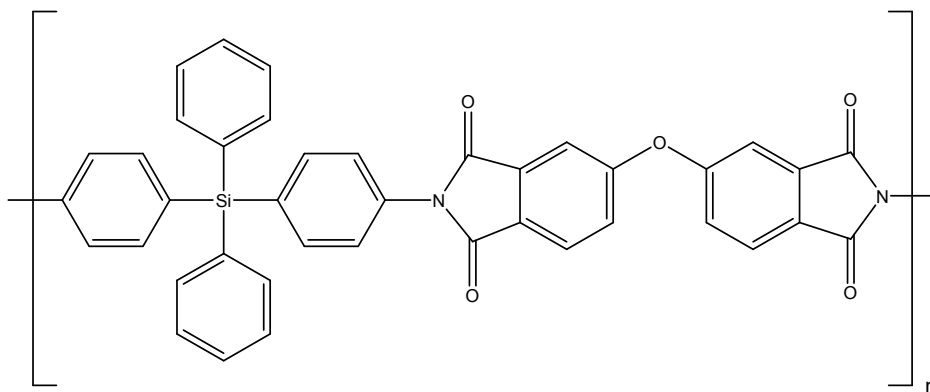


Abb. 109: Struktur von p-Oxypolsil

IR: ν (cm^{-1})= 1777 (m, Imid); 1720 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1427 (s, Si-C Phenyl); 1235 (m, C-O-C); 1120 (s, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

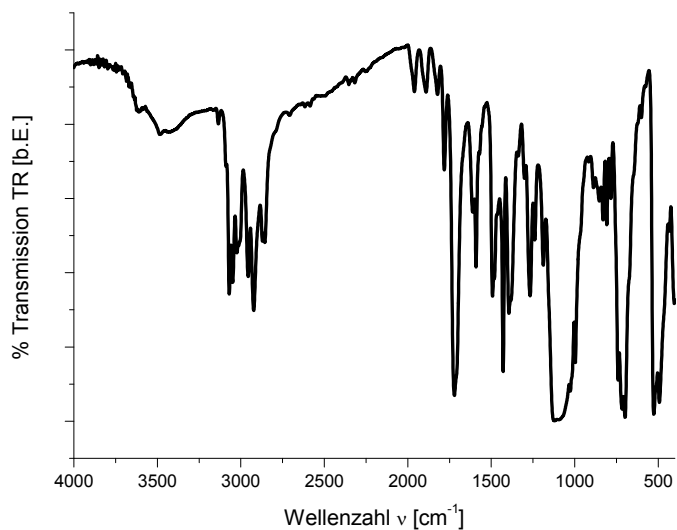


Abb. 110: FT-IR Spektrum von p-Oxypolsil

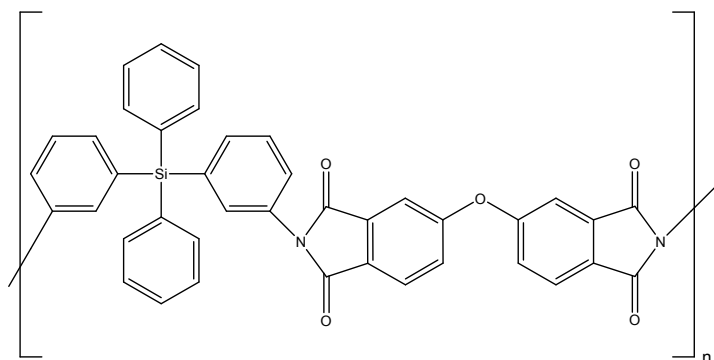
m-Oxypolsil, weißes Pulver:

Abb. 111: Struktur von m-Oxypolsil

IR: ν (cm^{-1})= 1777 (m, Imid); 1720 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1427 (s, Si-C Phenyl); 1235 (m, C-O-C); 1120 (s, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

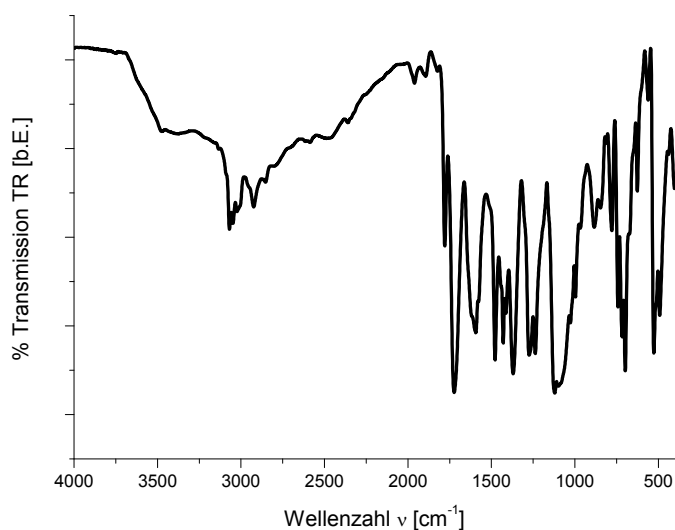


Abb. 112: FT-IR Spektrum von m-Oxypolsil

8.3 Siloxanpolyimide

1,3-Bis(4-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan (p-Bocsilox)
weißes Pulver:

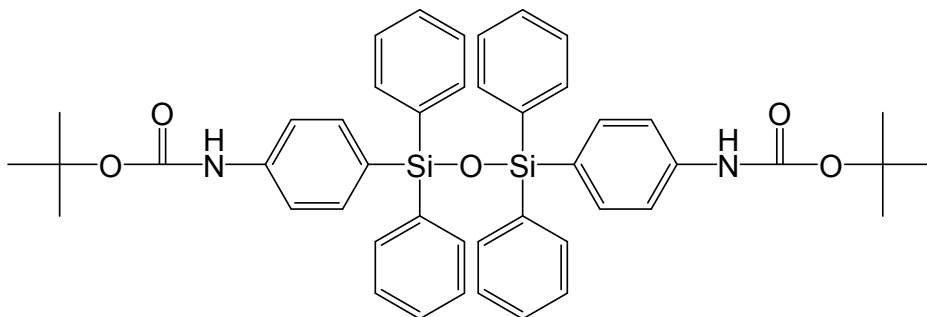


Abb. 113: Struktur von 1,3-Bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.37$ (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 7.03 (t, 12H, Phenyl CH); 7.22 (d, 4H, Phenyl CH); 7.34 (te, 12H, Phenyl CH); 8.55 (s, 2H, $-\text{NH}-$).

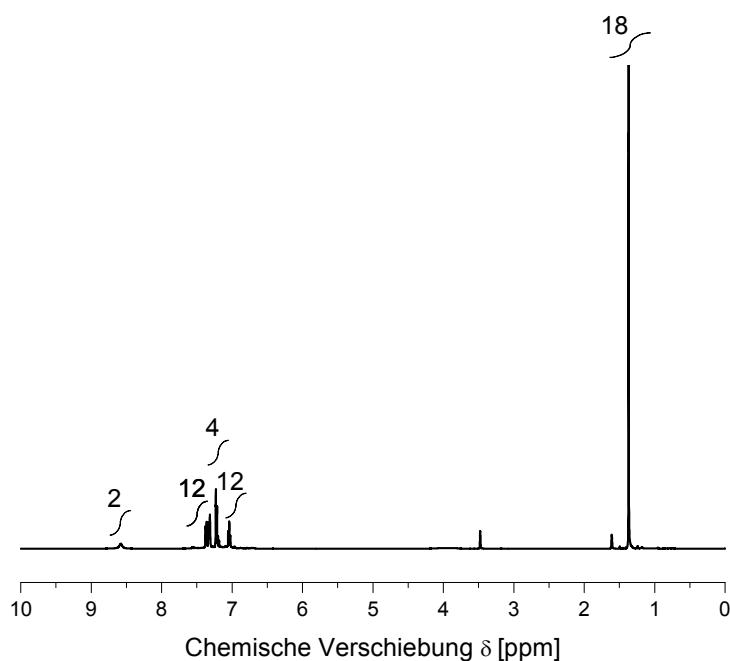


Abb. 114: ^1H -NMR Spektrum von 1,3-Bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 28$ ($-\text{CH}_3$); 79 ($-\text{C}-$); 120 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 130 (Phenyl CH); 131 (Phenyl CH); 134 (Phenyl C-Si-); 139 (Phenyl C-NH-); 153 ($-\text{C}=\text{O}$).

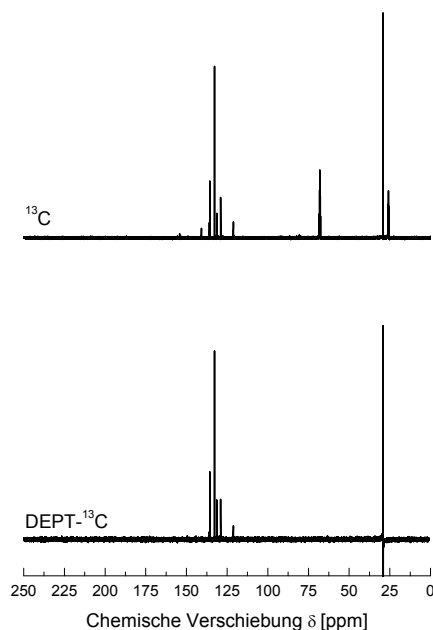


Abb. 115: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,3-Bis(4-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -44$.

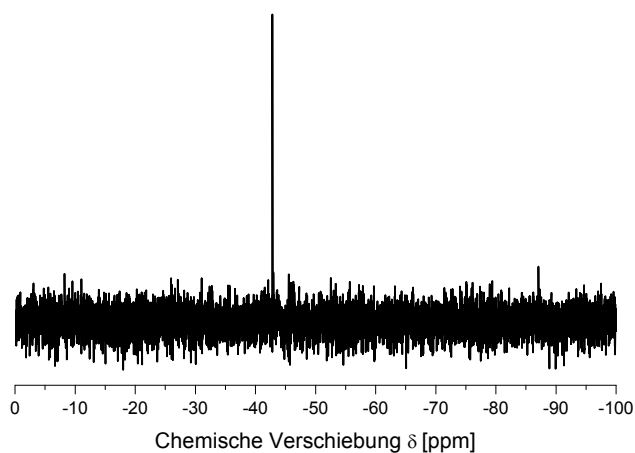


Abb. 116: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,3-Bis(4-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

IR: ν (cm^{-1})= 3367 (s, -NH-); 2975 (s, -CH₃); 1693 (s, C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 1050 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

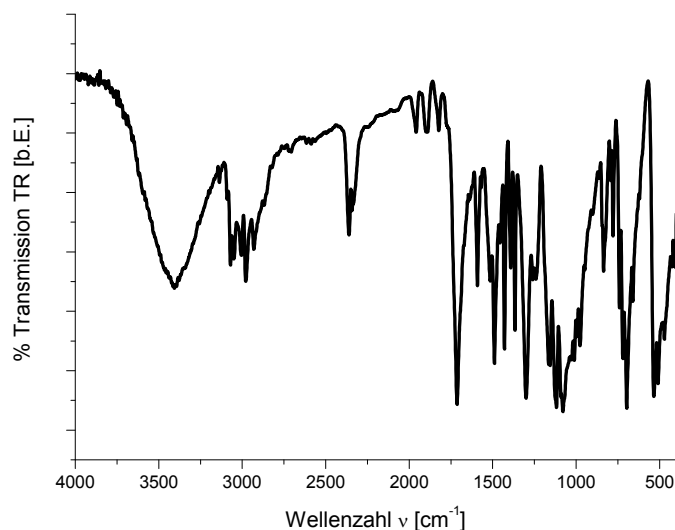


Abb. 117: FT-IR Spektrum von 1,3-Bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

1,3-Bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan (m-Bocsilox), braunes Pulver:

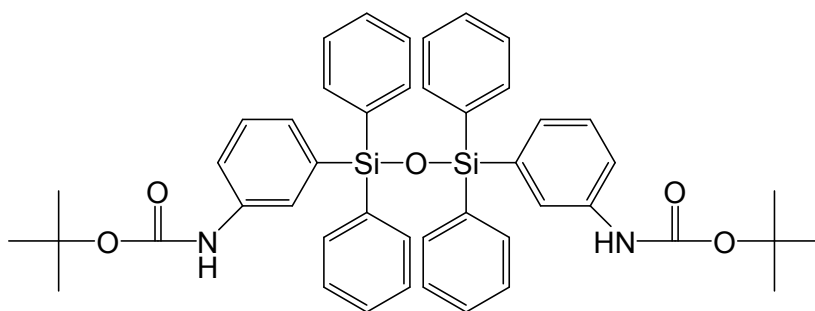


Abb. 118: Struktur von 1,3-Bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

NMR:

¹H (500MHz, THF-d⁸): δ (ppm)= 1.35 (s, 18H, -CH₃); 6.99 (d, 12H, Phenyl CH); 7.21 (d, 6H, Phenyl CH); 7.36 (s, 6H, Phenyl CH); 7.54 (s, 2H, Phenyl CH); 7.70 (s, 2H, Phenyl CH); 8.56 (s, 2H, -NH-).

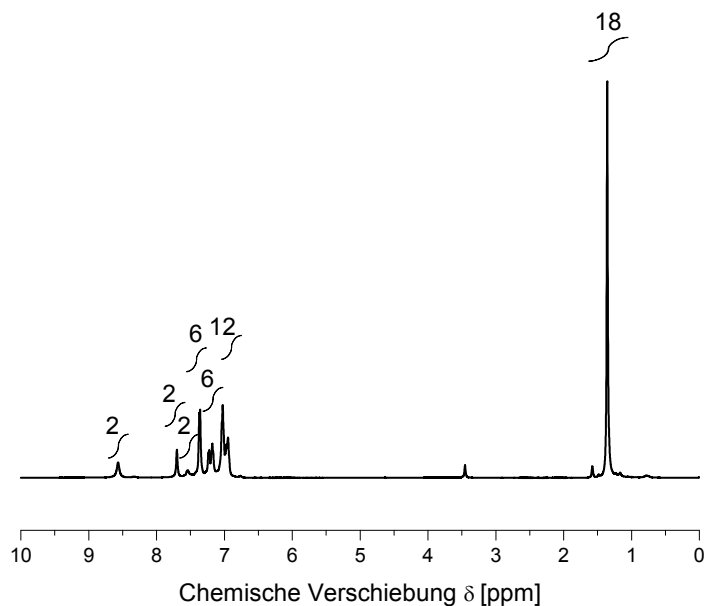


Abb. 119: ^1H -NMR Spektrum von 1,3-Bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 28.5$ ($-\text{CH}_3$); 79.5 ($-\text{C}-$); 120.7 (Phenyl CH); 122.8 (Phenyl CH); 125 (Phenyl CH); 127.5 (Phenyl CH); 130 (Phenyl CH); 134 (Phenyl C-Si-); 142 (Phenyl C-NH); 153 ($-\text{C}=\text{O}$).

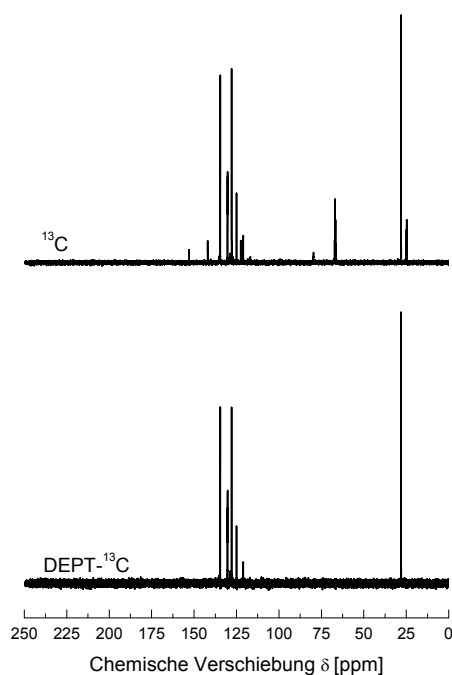


Abb. 120: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,3-Bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -44$.

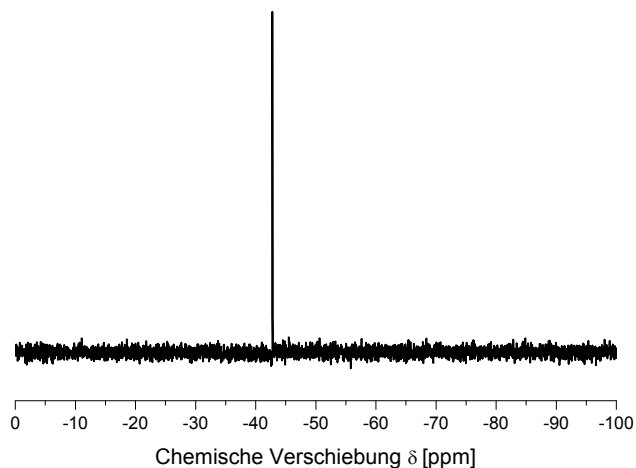


Abb. 121: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,3-Bis(3-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

IR: ν (cm^{-1}) = 3395 (s, -NH-); 2975 (s, -CH₃); 1693 (s, C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 1050 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

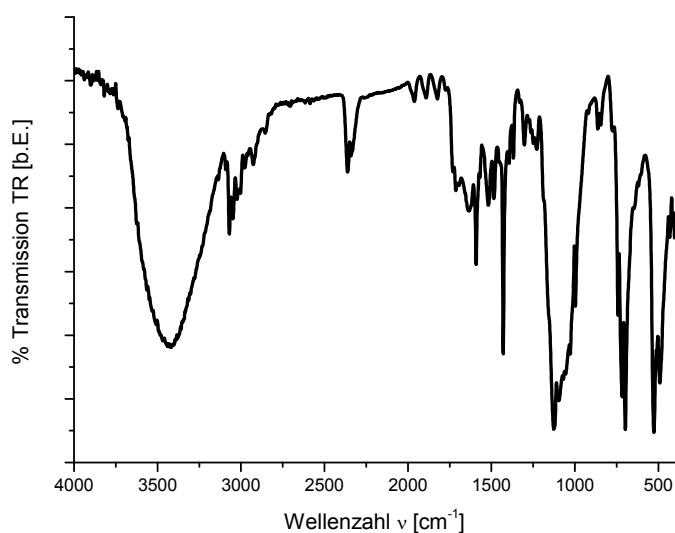


Abb. 122: FT-IR Spektrum von 1,3-Bis(3-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan (p-Monsilox), rosa Pulver:

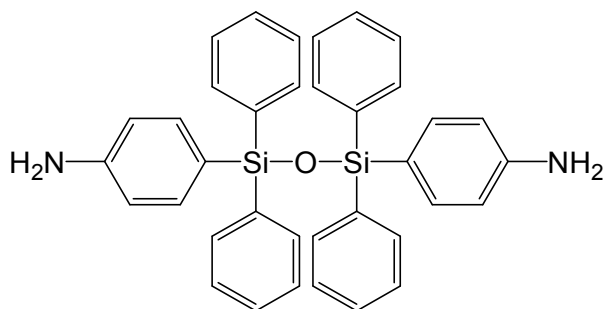


Abb. 123: Struktur von 1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 6.35$ (d, 4H, $-\text{NH}_2$); 6.97 (d, 4H, Phenyl CH); 7.15 (te, 12H, Phenyl CH); 7.56 (d, 12H, Phenyl CH).

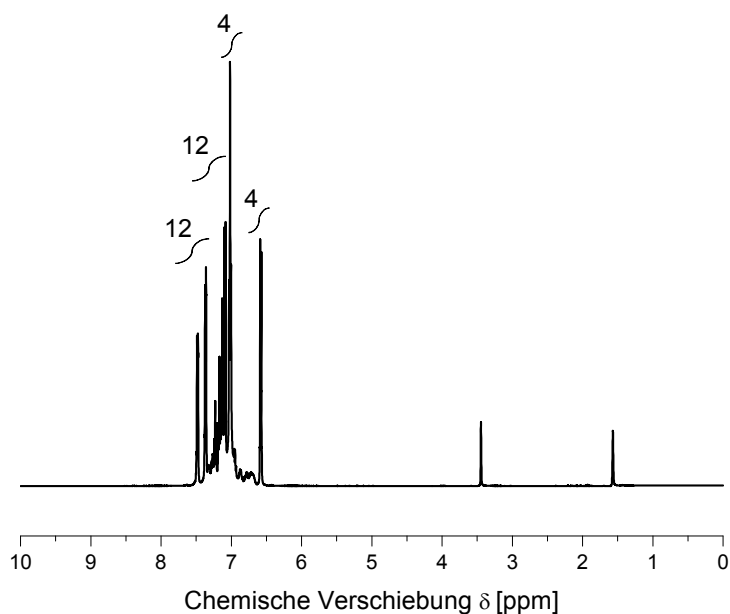


Abb. 124: ^1H -NMR Spektrum von 1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 115$ (Phenyl CH); 126 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 131 (Phenyl CH); 134 (Phenyl CH); 137 (Phenyl C-Si); 150 (Phenyl C- NH_2).

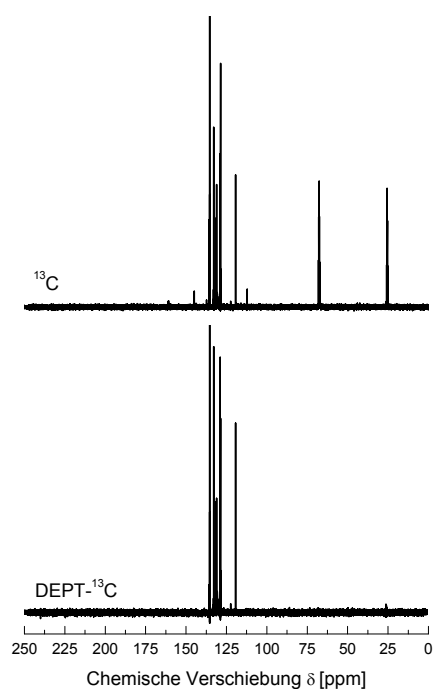


Abb. 125: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -44$.

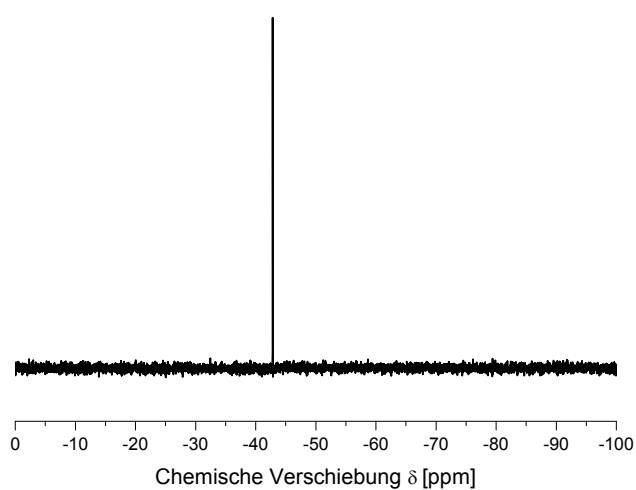


Abb. 126: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

IR: ν (cm^{-1})= 3605 (m, $-\text{NH}_2$); 3381 (s, $-\text{NH}_2$); 1427 (s, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 1050 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

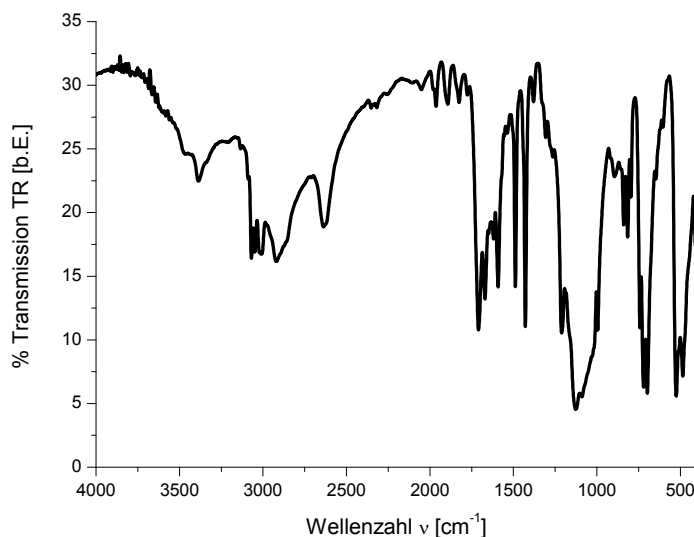


Abb. 127: FT-IR Spektrum von 1,3-Bis(4-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

EA: C=76.0%, H=5.5%, N=5.0%, O=2.8%, Si=10%.

1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan (m-Monsilox), braunes Pulver:

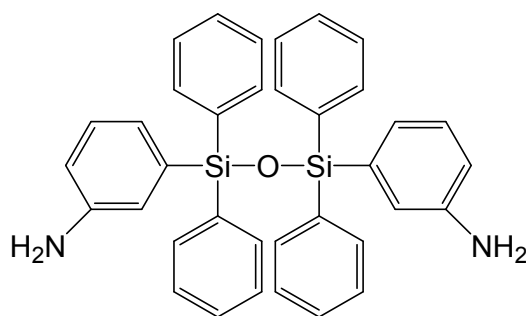


Abb. 128: Struktur von 1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

NMR:

^1H (500MHz, THF-d_8): δ (ppm)= 6.58 (d, 4H, $-\text{NH}_2$); 6.72 (d, 4H, Phenyl CH); 6.81 (t, 6H, Phenyl CH); 6.95 (t, 4H, Phenyl CH); 7.22 (t, 8H, Phenyl CH); 7.38 (t, 2H, Phenyl CH); 7.56 (d, 4H, Phenyl CH).

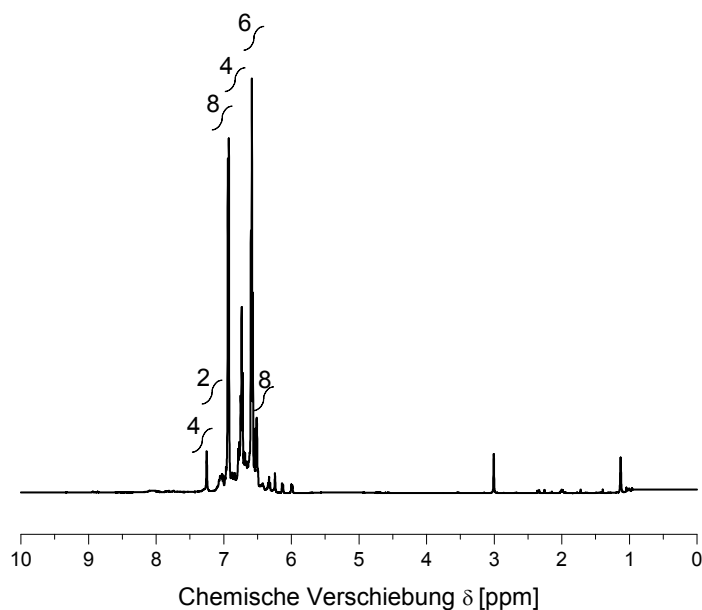


Abb. 129: ^1H -NMR Spektrum von 1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 113$ (Phenyl CH); 117 (Phenyl CH); 120 (Phenyl CH); 123 (Phenyl CH); 127.5 (Phenyl CH); 130.4 (Phenyl CH); 134 (Phenyl C-Si-); 150 (Phenyl C-NH₂).

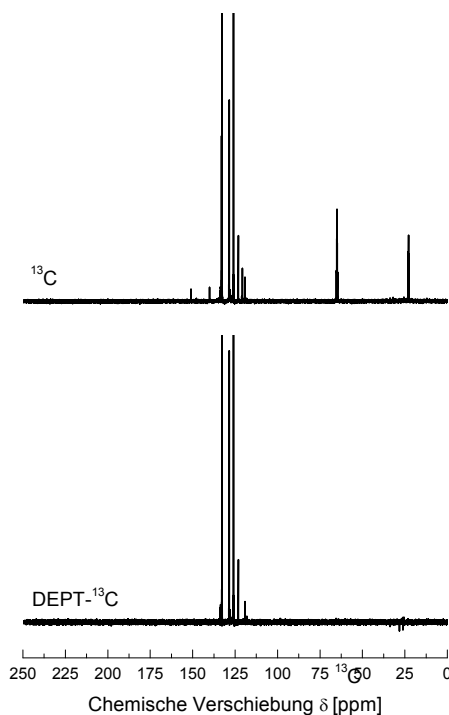


Abb. 130: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -44$

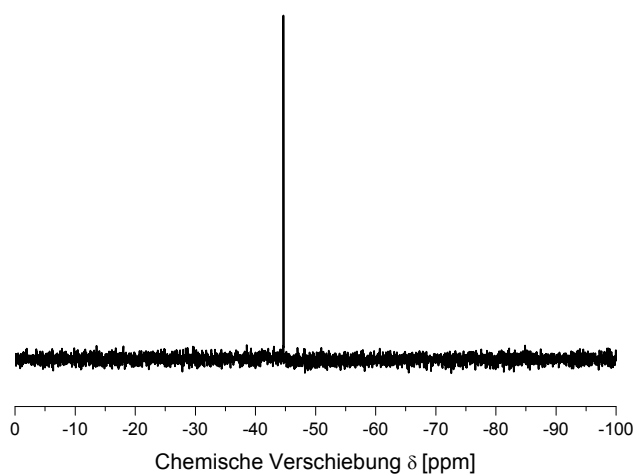


Abb. 131: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

IR: ν (cm^{-1}) = 3457 (m, $-\text{NH}_2$); 3373 (s, $-\text{NH}_2$); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (s, Si-C Phenyl); 1050 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

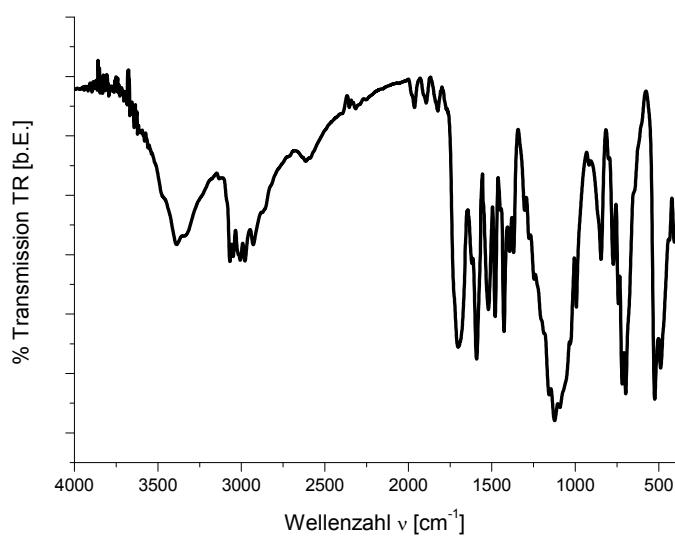


Abb. 132: FT-IR Spektrum von 1,3-Bis(3-aminophenyl)-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxan

p-Polsilox, gelbes Pulver:

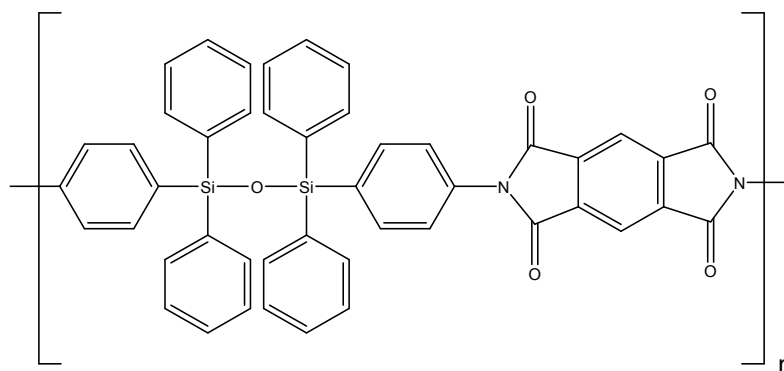


Abb. 133: Struktur von p-Polsilox

IR: ν (cm⁻¹)= 1786 (m, Imid); 1721 (s, -C=O); 1427 (m, Si-C Phenyl); 1115 (s, Si-C Phenyl); 1065 (m, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

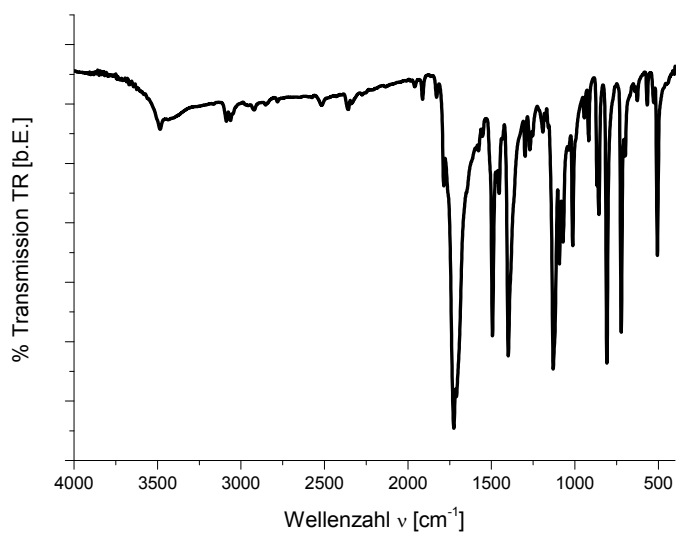


Abb. 134: FT-IR Spektrum von p-Polsilox

m-Polsilox, gelbes Pulver:

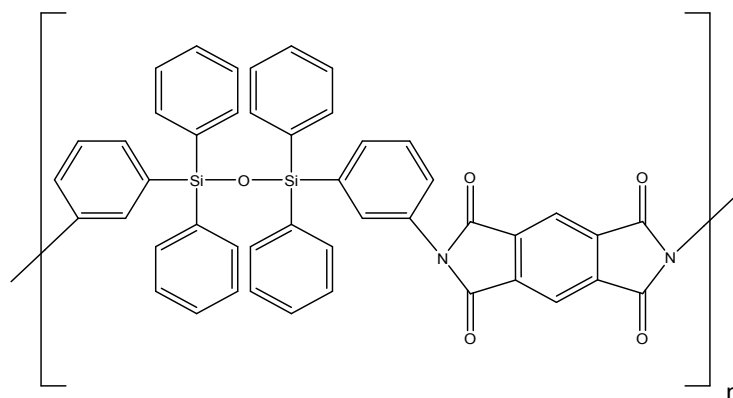


Abb. 135: Struktur von m-Polsilox

IR: ν (cm^{-1})= 1776 (m, Imid); 1719 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1427 (s, Si-C Phenyl); 1110 (s, Si-C Phenyl); 1065 (m, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

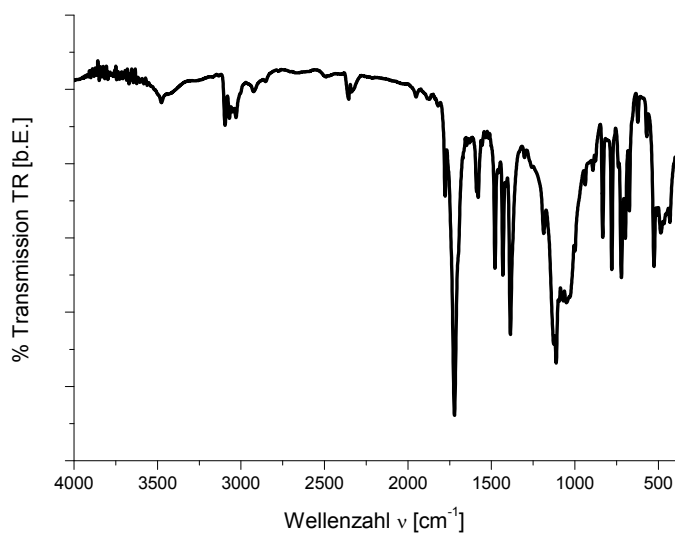


Abb. 136: FT-IR Spektrum von m-Polsilox

p-Phenopolsilox, gelbes Pulver:

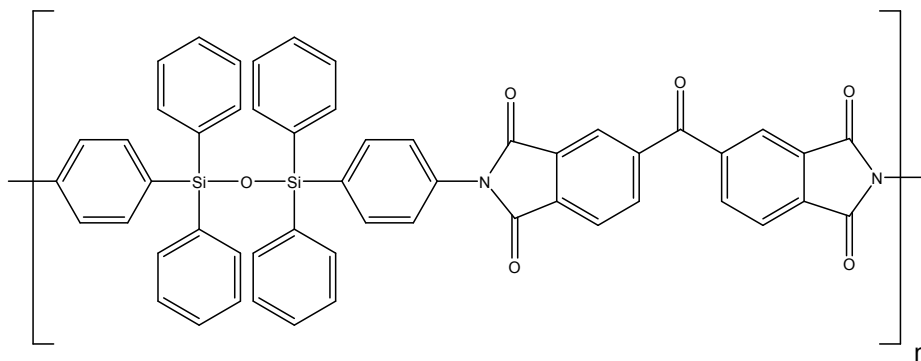


Abb. 137: Struktur von p-Phenopolsilox

IR: ν (cm⁻¹)= 1780 (m, Imid); 1708 (s, -C=O); 1430 (m, Si-C Phenyl); 1110 (s, Si-C Phenyl); 1067 (m, Si-O); 704 (s, Si-C Phenyl).

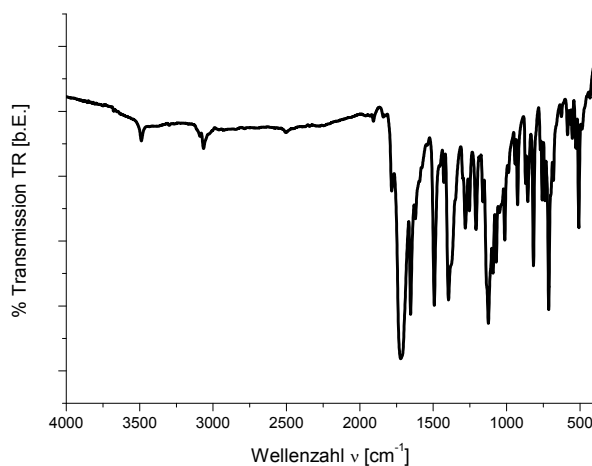


Abb. 138: FT-IR Spektrum von p-Phenopolsilox

EA: C=74.9%, H=4.0%, N=3.33%, O=11.25%, Si=6.7%

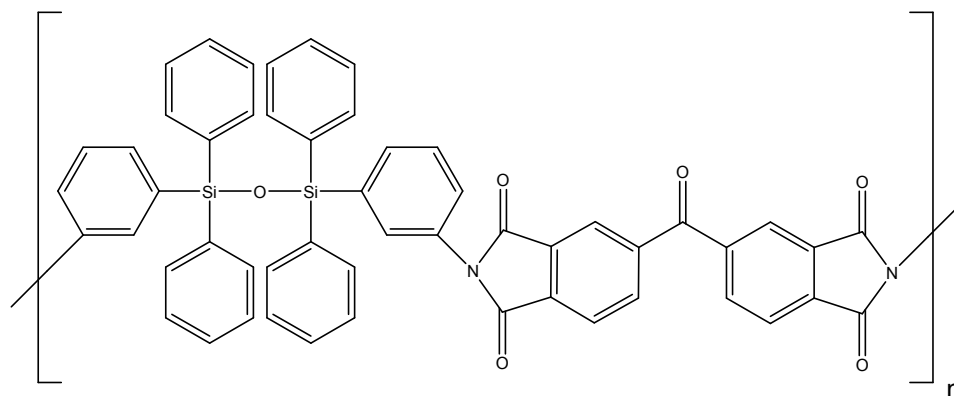
m-Phenopolsilox, weißes Pulver:

Abb. 139: Struktur von m-Phenopolsilox

IR: ν (cm^{-1})= 1780 (m, Imid); 1708 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1430 (m, Si-C Phenyl); 1110 (s, Si-C Phenyl); 1067 (m, Si-O); 704 (s, Si-C Phenyl).

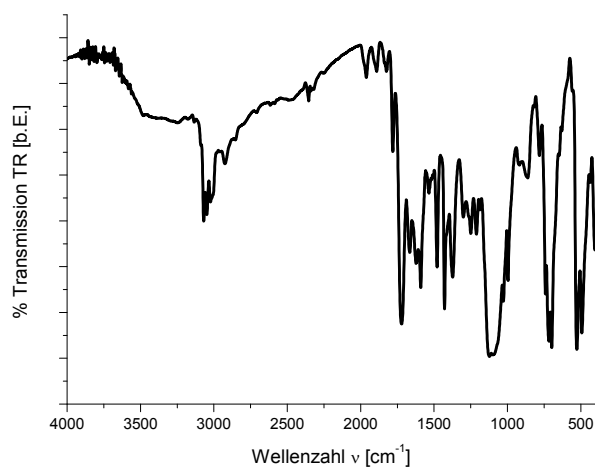


Abb. 140: FT-IR Spektrum von m-Phenopolsilox

p-Oxypolsilox, weißes Pulver:

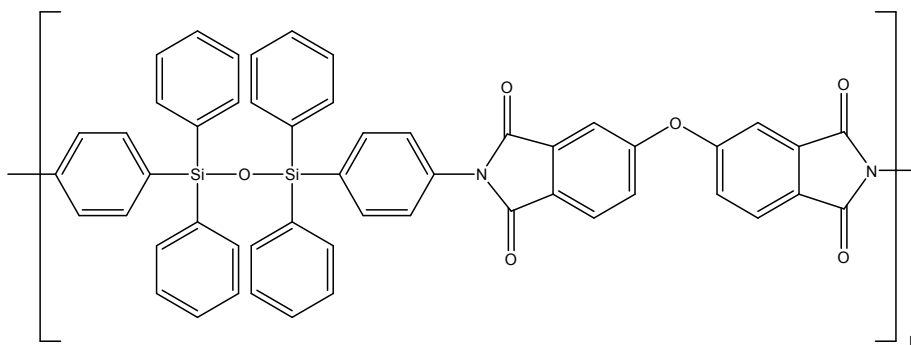


Abb. 141: Struktur von p-Oxypolsilox

IR: ν (cm⁻¹)= 1778 (m, Imid); 1714 (s, -C=O); 1425 (m, Si-C Phenyl); 1235 (m, C-O-C); 1116 (s, Si-C Phenyl); 1069 (s, Si-O); 698 (s, Si-C Phenyl).

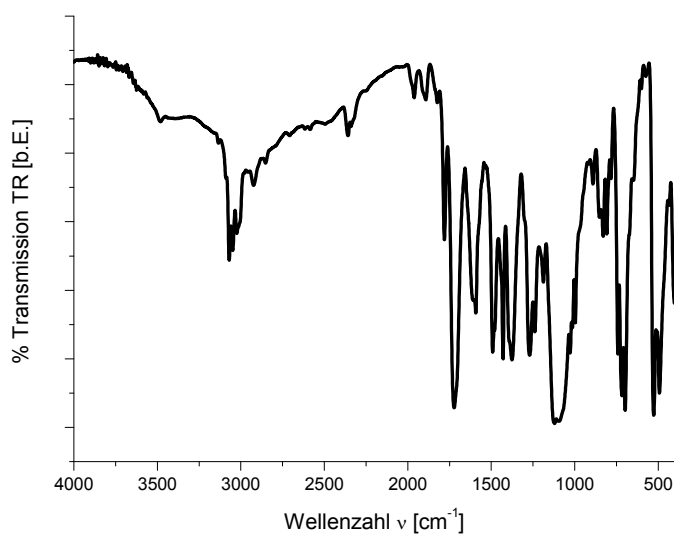


Abb. 142: FT-IR Spektrum von p-Oxypolsilox

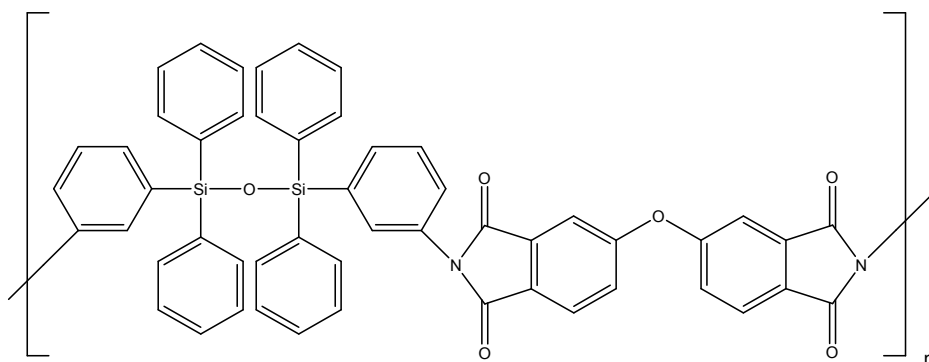
m-Oxypolsilox, weißes Pulver:

Abb. 143: Struktur von m-Oxypolsilox

IR: ν (cm⁻¹)= 1778 (m, Imid); 1714 (s, -C=O); 1425 (m, Si-C Phenyl); 1235 (m, C-O-C); 1116 (s, Si-C Phenyl); 1069 (s, Si-O); 698 (s, Si-C Phenyl).

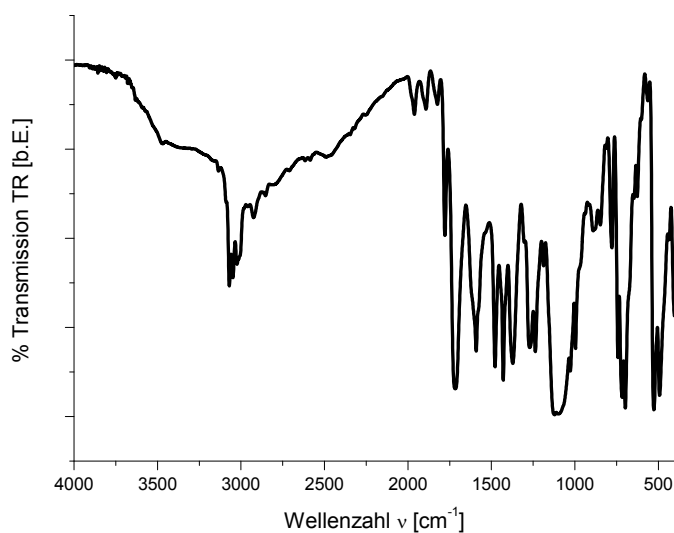


Abb. 144: FT-IR Spektrum von m-Oxypolsilox

8.4 Leiterpolyimide

Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)silan (p-Bocleitercl), weißes Pulver:

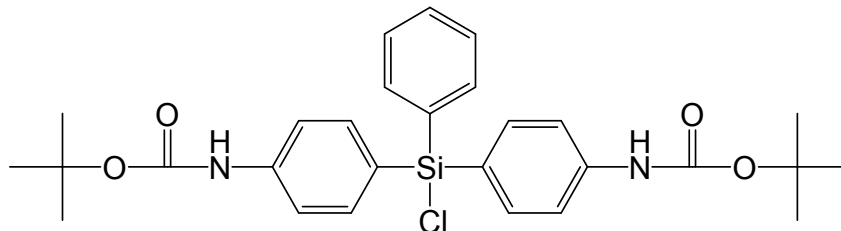


Abb. 145: Struktur von Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.36$ (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 6.93 (d, 3H, Phenyl CH); 7.29 (te, 6H, Phenyl CH); 7.8 (d, 4H, Phenyl CH); 8.59 (s, 2H, $-\text{NH}-$).

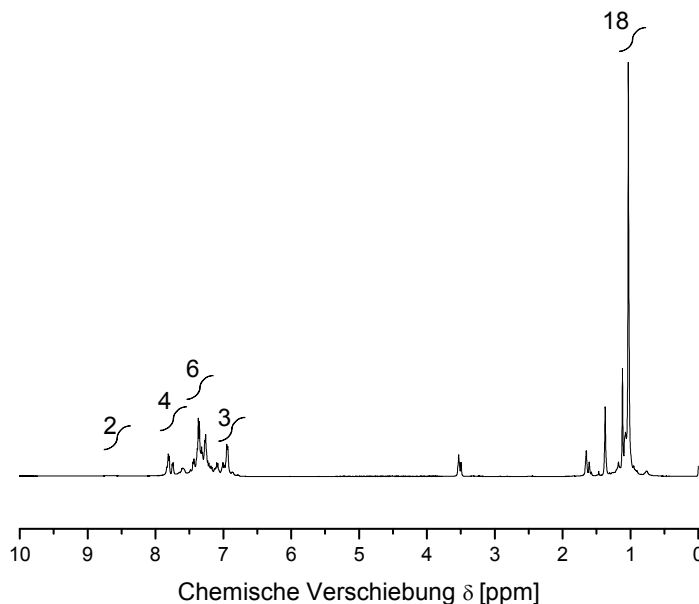


Abb. 146: ^1H -NMR Spektrum von Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 28$ ($-\text{CH}_3$); 83 ($-\text{C}-$); 120 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 132 (Phenyl CH); 136 (Phenyl C-Si-); 140 (Phenyl C-NH-); 156($-\text{C}=\text{O}$).

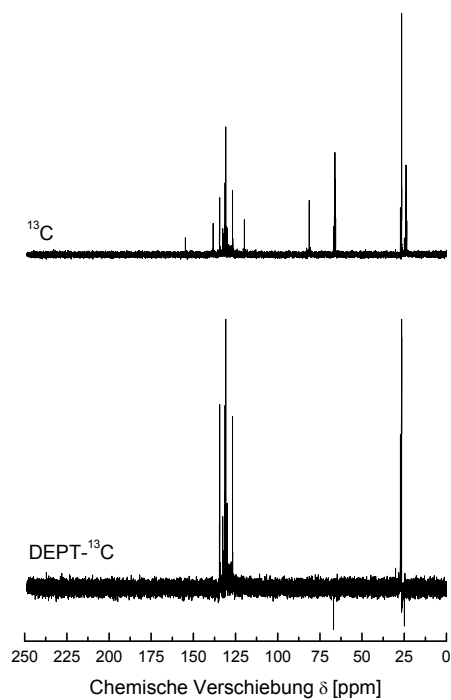


Abb. 147: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -25$.

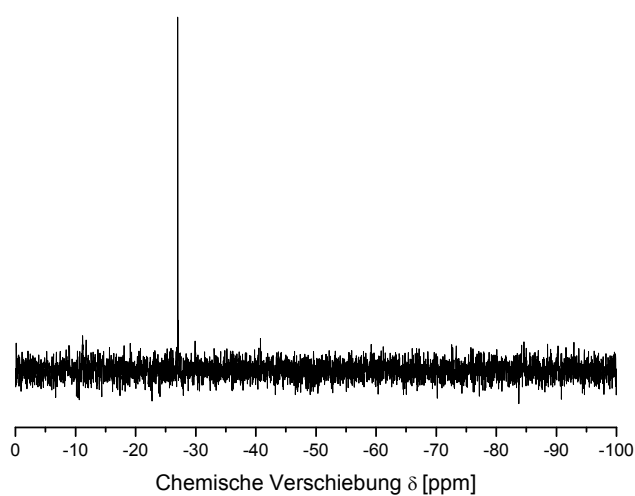


Abb. 148: ^{29}Si -NMR Spektrum von Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)-phenyl)silan

IR: ν (cm⁻¹)= 3417 (s, -NH-); 2977 (s, -CH₃); 1698 (s, C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (w, Si-C Phenyl); 700 (s, Si-C Phenyl).

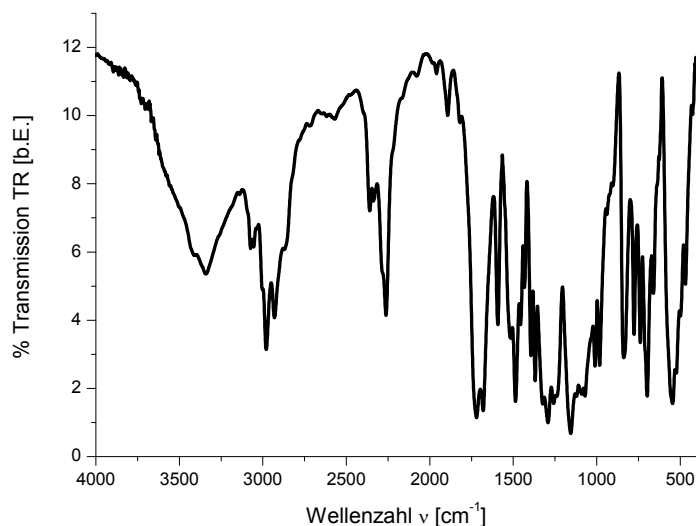
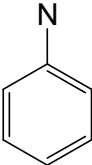
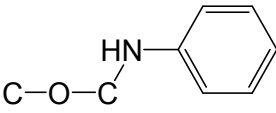
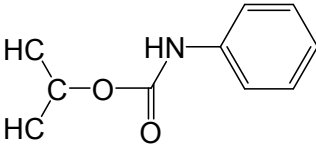
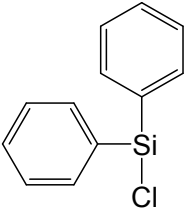
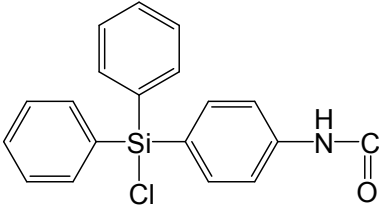
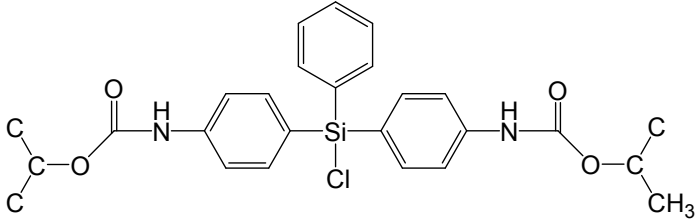
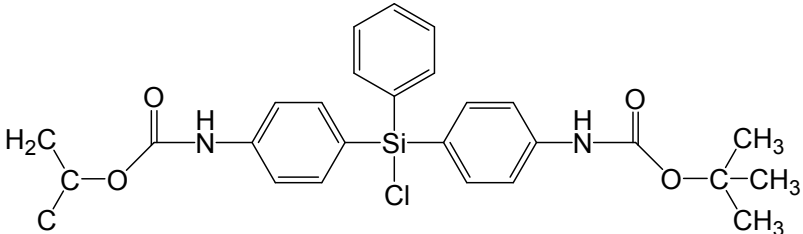


Abb. 149: FT-IR Spektrum von Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

Tabelle 25: MS-Ergebnisse erhalten für Chlorphenyl-bis(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan (ESI, 76eV)

m/z	Fragment
91	
132	
174	

Fortsetzung Tabelle 25

218	
338	
485	
585	

Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)silan (m-Bocleitercl), weißes Pulver:

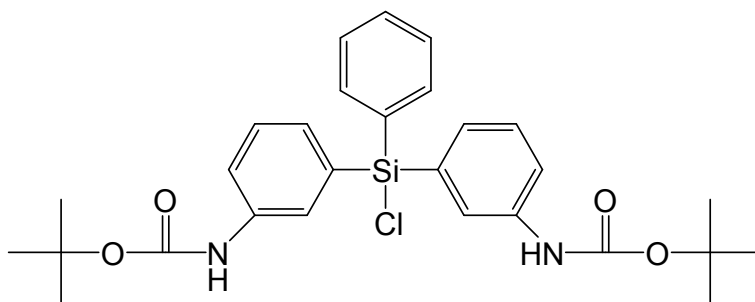


Abb. 150: Struktur von Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.36$ (s, 18H, $-\text{CH}_3$); 6.96 (te, 2H, Phenyl CH); 7.25, (te, 5H, Phenyl CH); 7.48 (d, 2H, Phenyl CH); 7.73 (d, 2H, Phenyl CH); 7.84 (d, 2H, Phenyl CH); 8.66 (s, 2H, $-\text{NH}-$).

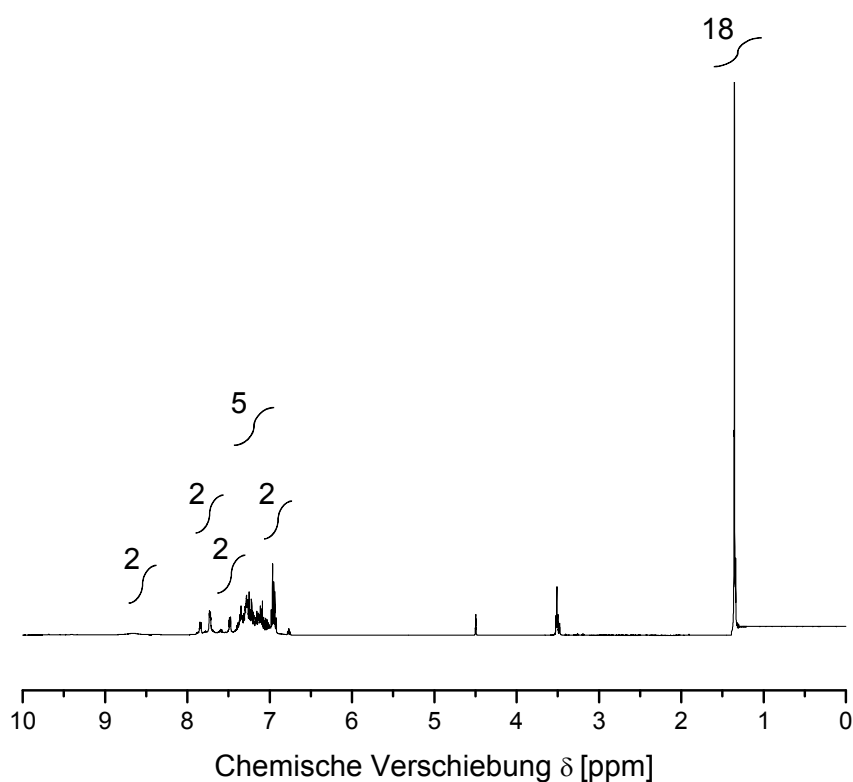


Abb. 151: ^1H -NMR Spektrum von Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-silan

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 28$ ($-\text{CH}_3$); 82 ($-\text{C}-$); 122 (Phenyl C-Si-); 124 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 130 (Phenyl CH); 133 (Phenyl CH); 135 (Phenyl CH); 141 (Phenyl C-NH-); 155 ($-\text{C}=\text{O}$).

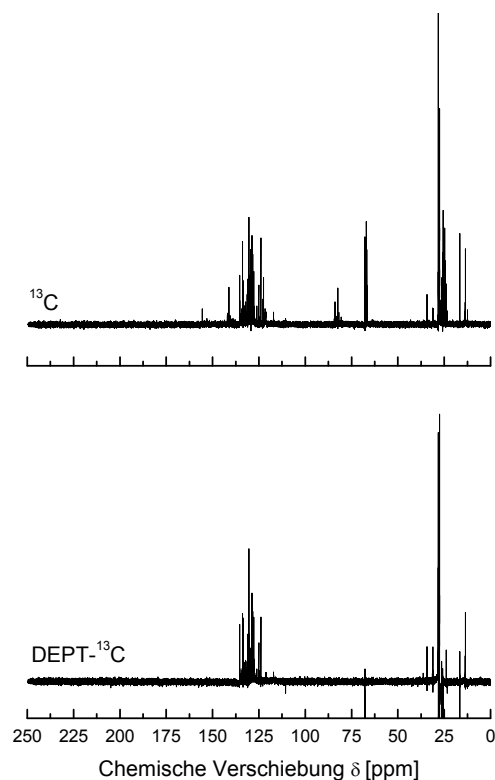


Abb. 152: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -25$.

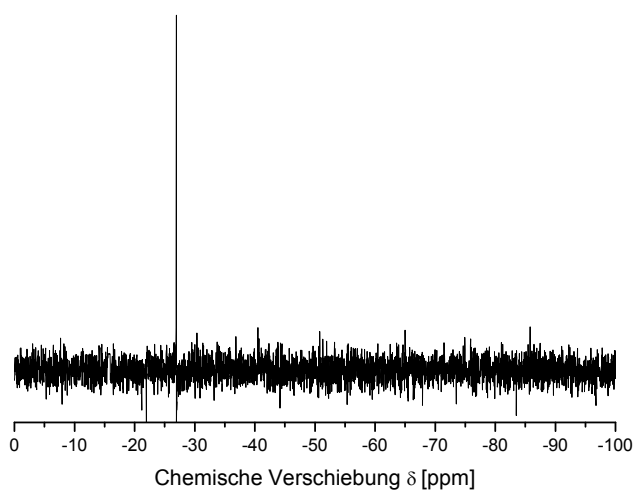


Abb. 153: ^{29}Si -NMR Spektrum von Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

IR: ν (cm^{-1})= 3331(s, -NH-); 2975 (s, -CH₃); 1732 (s, C=O); 1428 (m, Si-C Phenyl); 1153 (w, Si-C Phenyl); 694 (s, Si-C Phenyl).

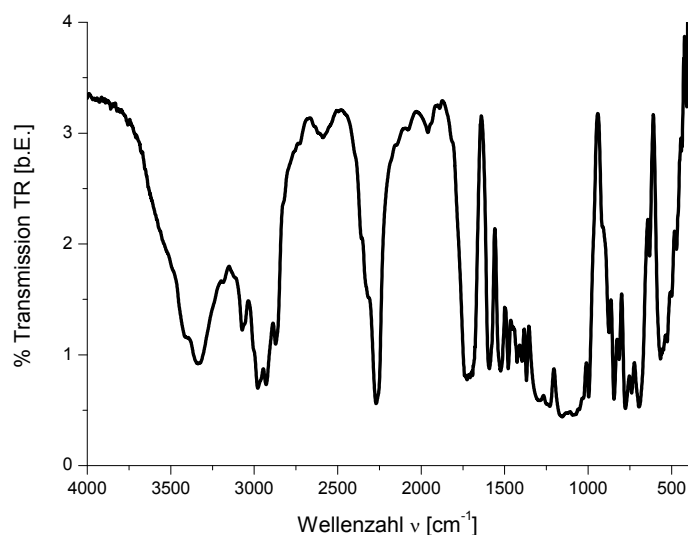


Abb. 154: FT-IR Spektrum von Chlorphenyl-bis(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)silan

1,1,3,3-Tetra(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan (p-Bocleiter), rosa Pulver:

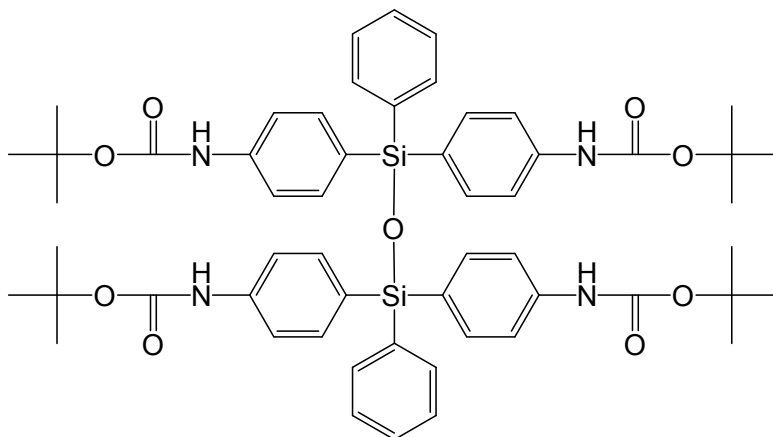


Abb. 155: Struktur von 1,1,3,3-Tetra(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

NMR:

¹H (500MHz, THF-d₈): δ (ppm)= 1.42 (s, 36H, -CH₃); 7.25 (d, 14H, Phenyl CH); 7.35 (d, 12H, Phenyl CH); 8.56 (s, 4H, -NH-).

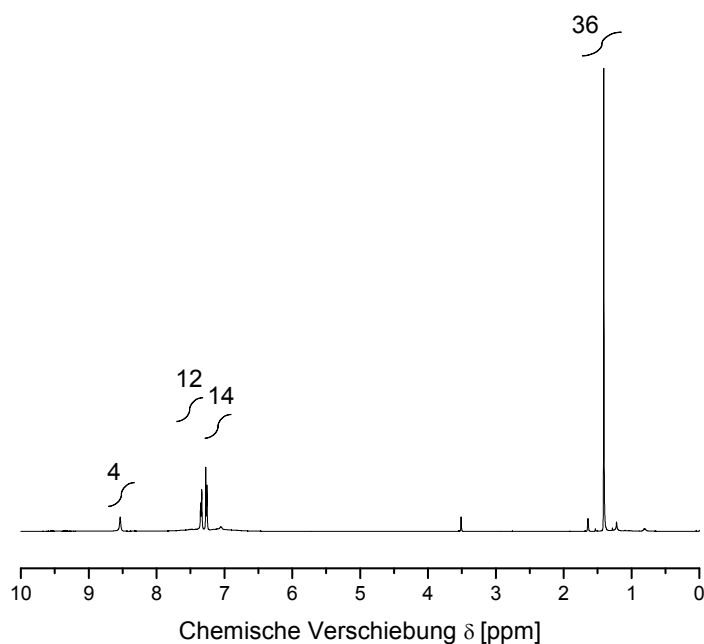


Abb. 156: ^1H -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 26$ ($-\text{CH}_3$); 77.5 ($-\text{C}-$); 112 (Phenyl CH); 118 (Phenyl CH); 126 (Phenyl CH); 130 (Phenyl CH); 132 (Phenyl C-Si-); 138 (Phenyl C-NH-); 151.5 ($-\text{C}=\text{O}$).

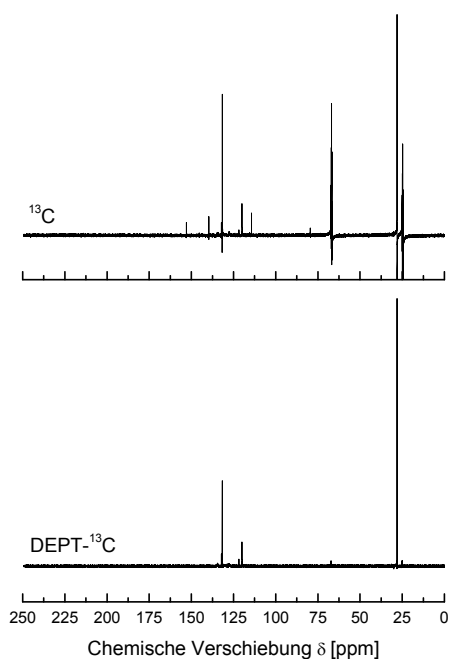


Abb. 157: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,1,3,3-Tetra(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -80$.

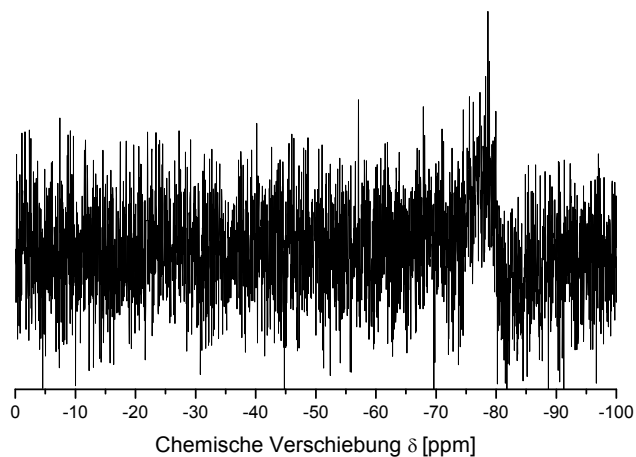


Abb. 158: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

IR: $\nu(\text{cm}^{-1}) =$ 3367 (s, -NH-); 2982 (s, -CH₃); 1696 (s, C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1120 (m, Si-C Phenyl); 1050 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

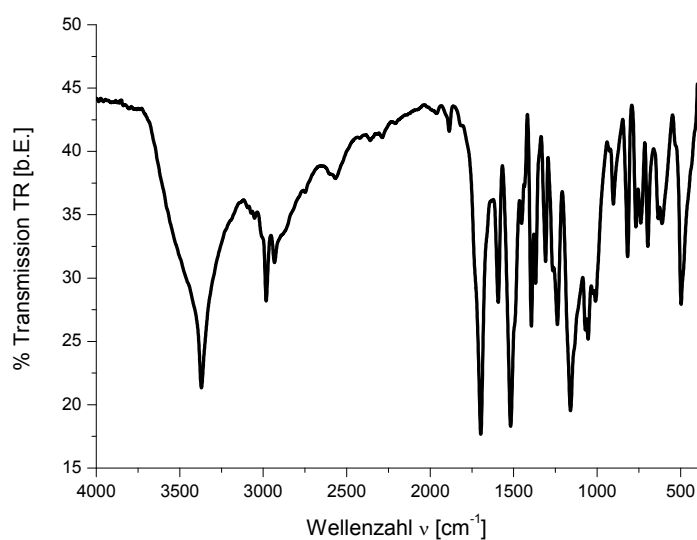


Abb. 159: FT-IR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(4-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

1,1,3,3-Tetra(3-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan (m-Bocleiter), rosarotes Pulver:

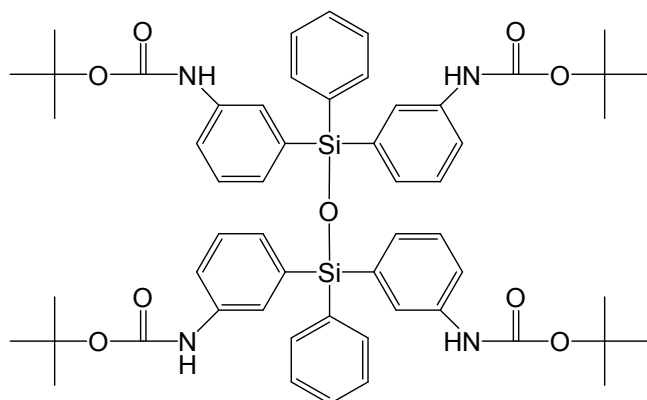


Abb. 160: Struktur von 1,1,3,3-Tetra(3-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

NMR:

^1H (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 1.43$ (s, 36H, $-\text{CH}_3$); 6.98 (te, 14H, Phenyl CH); 7.29 (d, 4H, Phenyl CH); 7.82 (s, 8H, Phenyl CH); 8.67(s, 4H, $-\text{NH}-$).

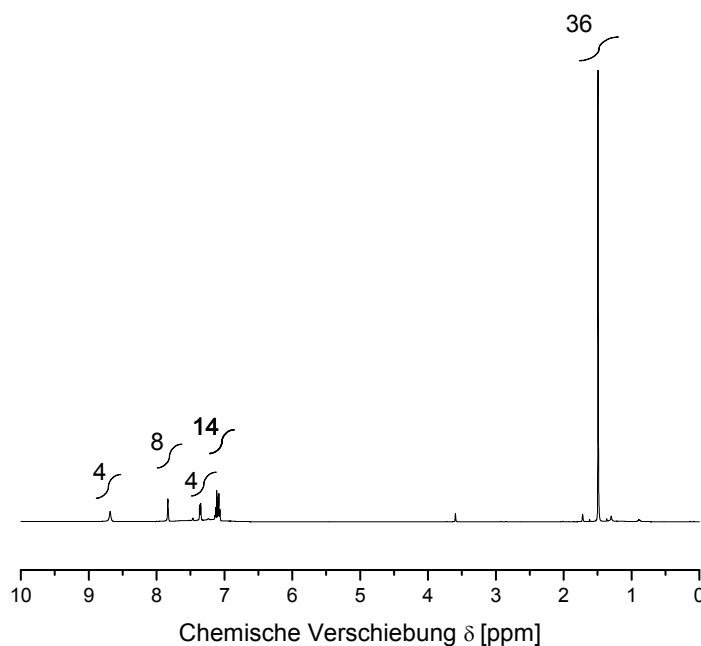


Abb. 161: ^1H -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(3-(tert-butylcarbamat-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = 26$ ($-\text{CH}_3$); 78 ($-\text{C}-$); 114 (Phenyl CH); 120 (Phenyl CH); 123 (Phenyl CH); 125 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 132 (Phenyl C-Si-); 140 (Phenyl C-NH-); 51 ($-\text{C}=\text{O}$).

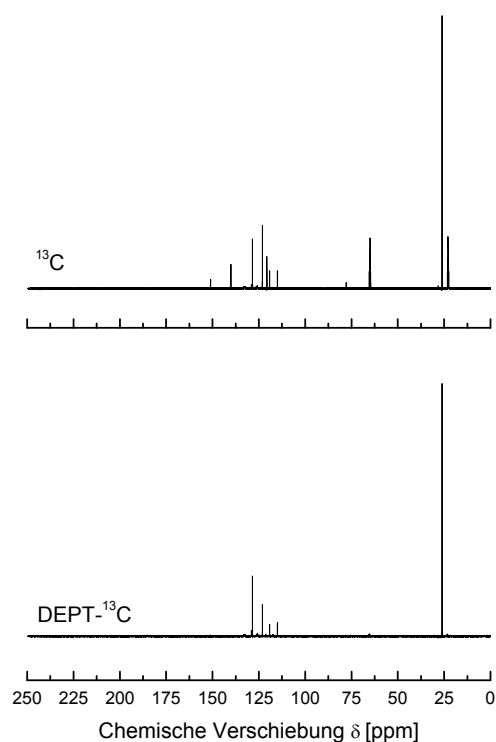


Abb. 162: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,1,3,3-Tetra(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = -80$.

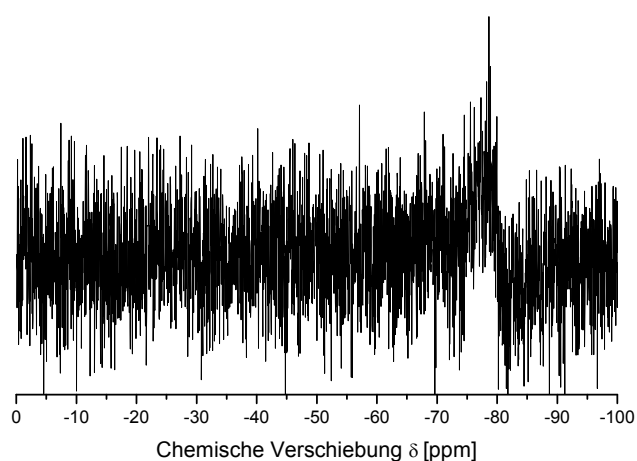


Abb. 163: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

IR: ν (cm⁻¹)= 3421 (s, -NH-); 2973 (s, -CH₃); 1691 (s, C=O); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1125 (m, Si-C Phenyl); 1056 (s, -Si-O); 697 (s, Si-C Phenyl).

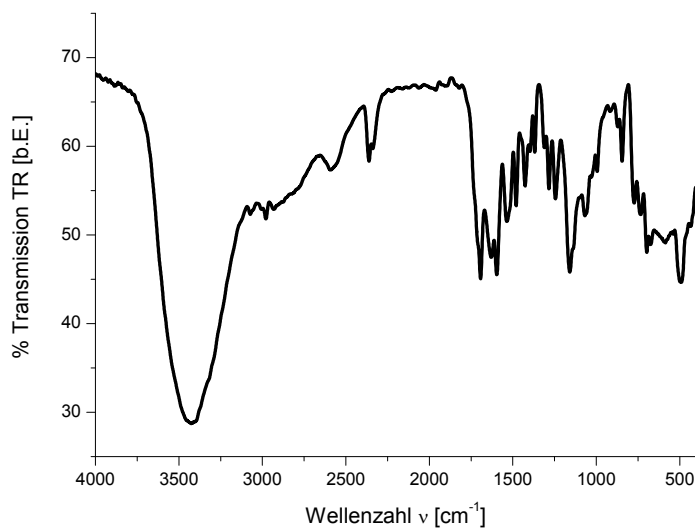


Abb. 164: FT-IR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(3-(tert-butylcarbamate-N-yl)phenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan (p-Monleiter), rosarotes Pulver:

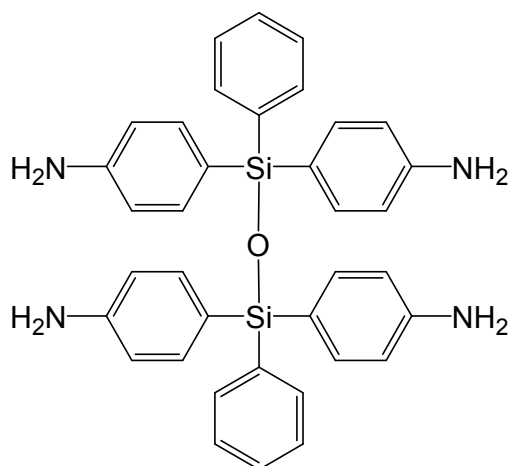


Abb. 165: Struktur von 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

NMR:

¹H (500MHz, THF-d⁸): δ (ppm)= 6.7 (d, 8H, -NH₂); 7.16 (d, 14H, Phenyl CH); 7.72 (s, 12H, Phenyl CH).

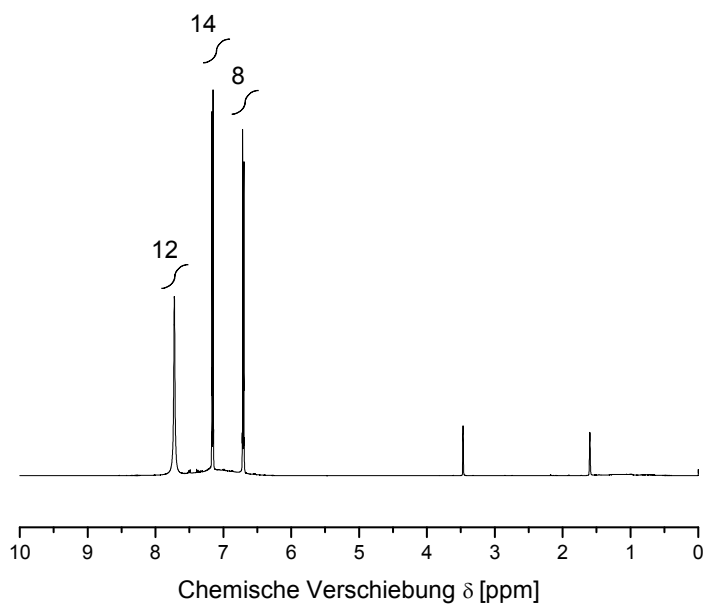


Abb. 166: ^1H -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF-d^8): $\delta(\text{ppm}) = 109$ (Phenyl CH); 116 (Phenyl CH); 128 (Phenyl CH); 132 (Phenyl CH); 134 (Phenyl C-Si-); 147 (Phenyl C-NH₂).

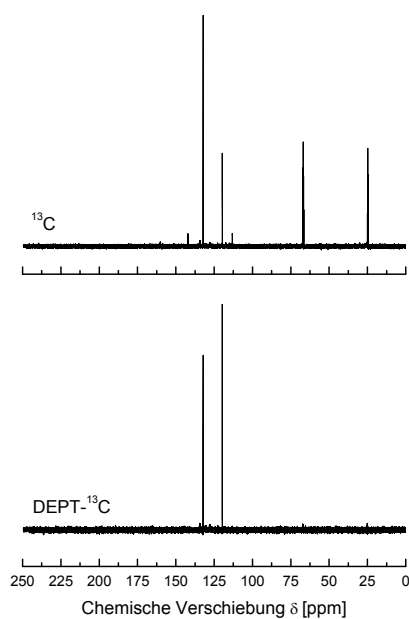


Abb. 167: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF- d^8): $\delta(\text{ppm}) = -80$.

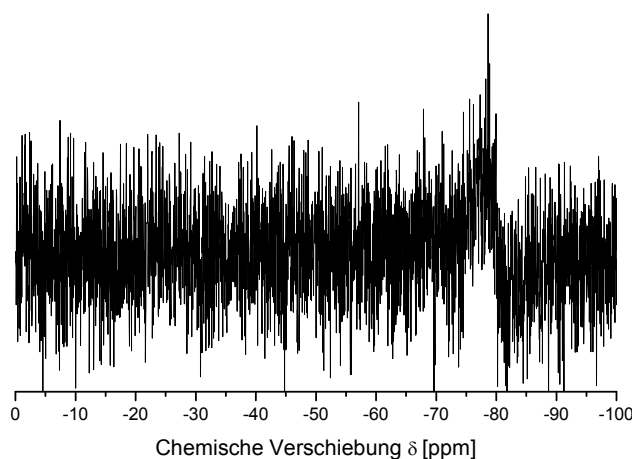


Abb. 168: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

IR: ν (cm^{-1}) = 3600 (m, $-\text{NH}_2$); 3385 (s, $-\text{NH}_2$); 1430 (s, Si-C Phenyl); 1130 (s, Si-C Phenyl); 1068 (s, Si-O); 700 (s, Si-C Phenyl).

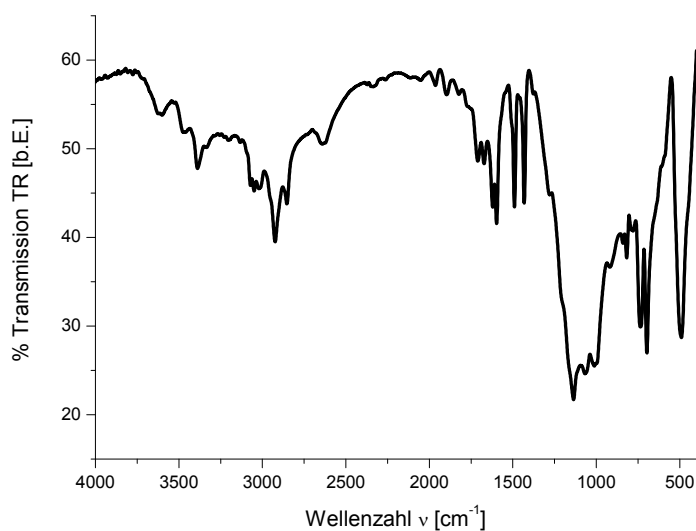
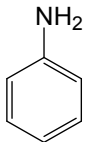
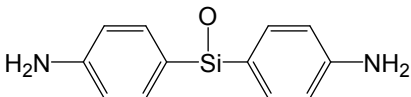
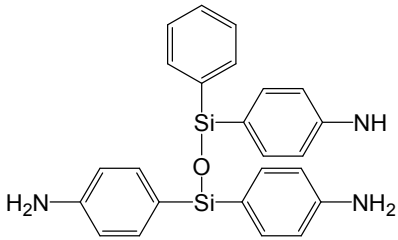
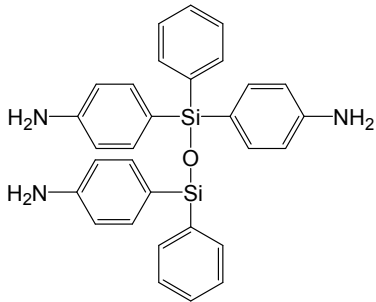
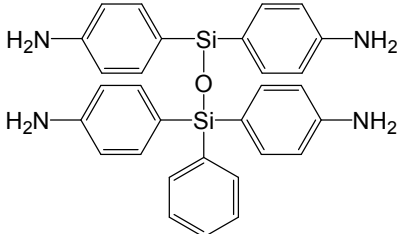
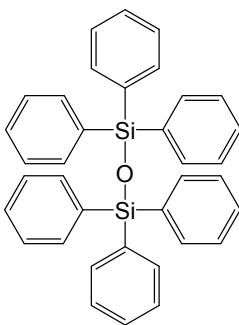


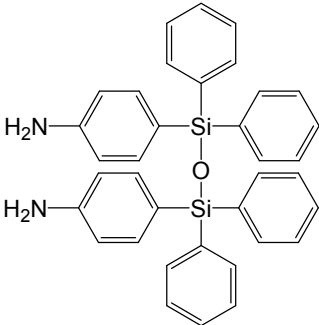
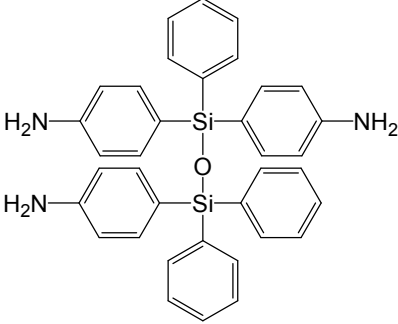
Abb. 169: FT-IR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

EA: C=72.5%, H=5.8%, N=9.4%, O=2.7%, Si=9.4%.

Tabelle 26: MS-Ergebnisse erhalten für 1,1,3,3-Tetra(4-aminophenyl)-1,3-diphenyl-disiloxan (ESI, 76eV)

m/z	Fragment
93	
230	
425	
505	
521	
533	

Fortsetzung Tabelle 26

561	
577	

1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan (m-Monleiter), rosarotes Pulver:

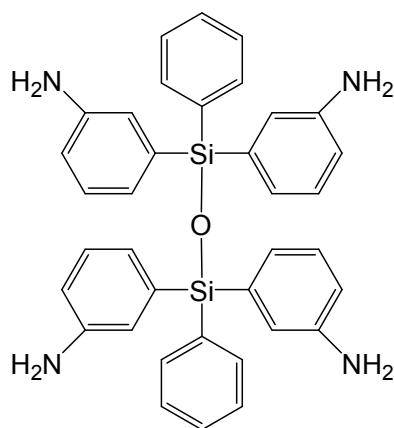


Abb. 170: Struktur von 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

NMR:

^1H (500MHz, THF-d8): $\delta(\text{ppm}) = 6.42$ (d, 8H, -NH₂); 6.57 (d, 8H, Phenyl CH); 6.70 (s, 8H, Phenyl CH); 6.79 (t, 10H, Phenyl CH).

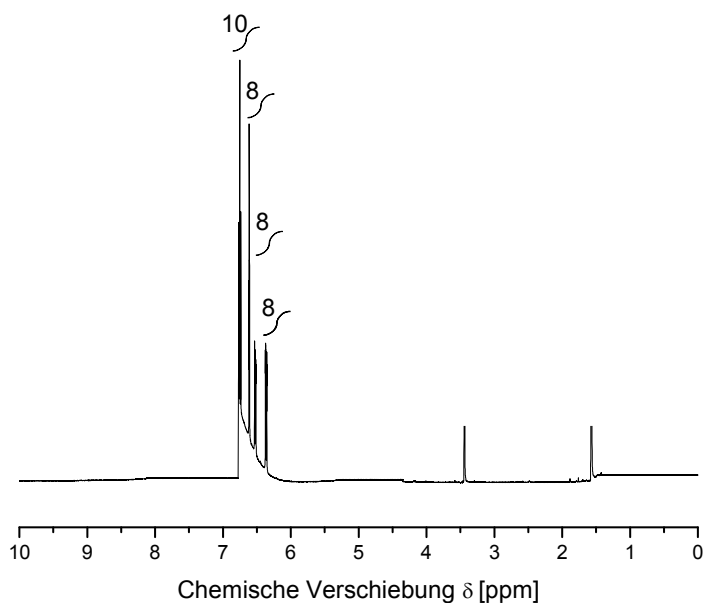


Abb. 171: ^1H -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{13}C (500MHz, THF-d₈): $\delta(\text{ppm}) = 114$ (Phenyl CH); 118 (Phenyl CH); 120 (Phenyl CH); 123 (Phenyl C-Si-); 127 (Phenyl CH); 130 (Phenyl CH); 134 (Phenyl CH); 149 (Phenyl C-NH₂).

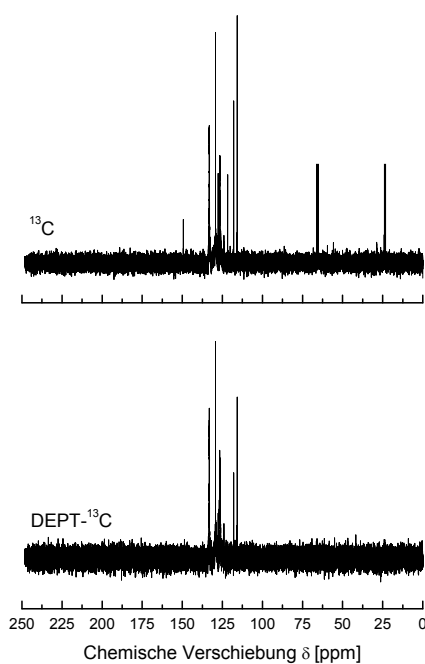


Abb. 172: ^{13}C - (oben) und ^{13}C -DEPT-NMR (unten) Spektren von 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

^{29}Si (500MHz, THF-d8): $\delta(\text{ppm}) = -80$.

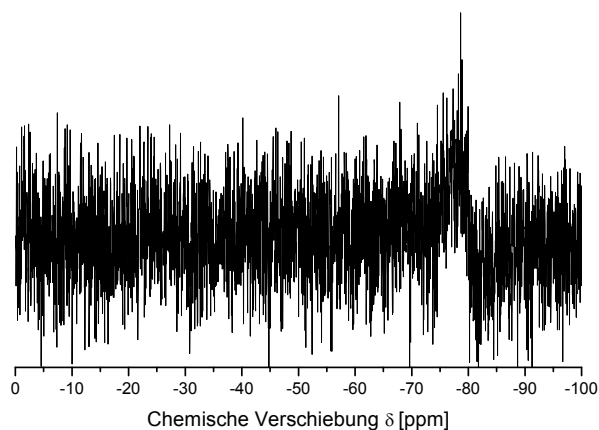


Abb. 173: ^{29}Si -NMR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

IR: ν (cm^{-1}) = 3399 (m, $-\text{NH}_2$); 3071 (s, $-\text{NH}_2$); 1432 (s, Si-C Phenyl); 1135 (s, Si-C Phenyl); 1068 (s, Si-O); 691 (s, Si-C Phenyl).

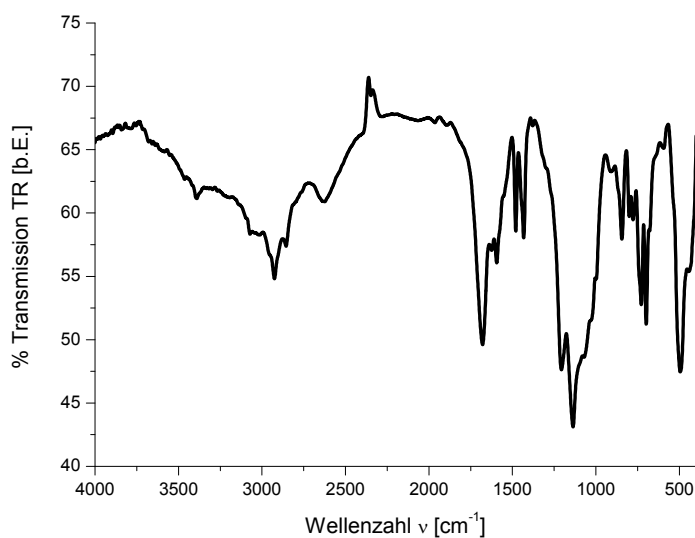


Abb. 174: FT-IR Spektrum von 1,1,3,3-Tetra(3-aminophenyl)-1,3-diphenyldisiloxan

p-Pol-Leiter, gelbes Pulver:

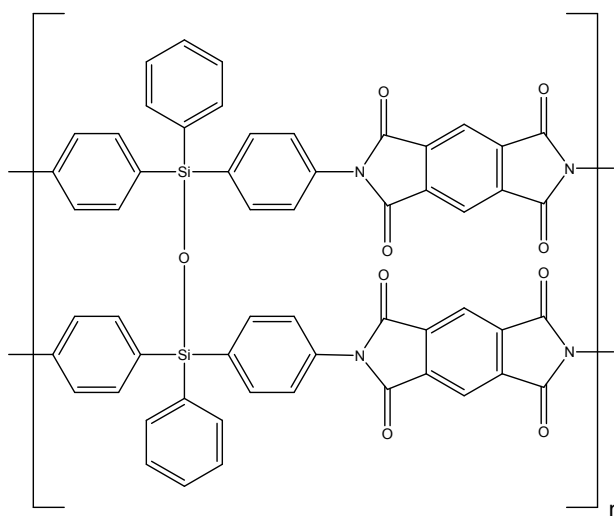


Abb. 175: Struktur von p-Pol-Leiter

IR: ν (cm^{-1})= 1777 (m, Imid); 1720 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1435 (m, Si-C Phenyl); 1113 (s, Si-C Phenyl); 1067 (s, Si-O); 708 (s, Si-C Phenyl).

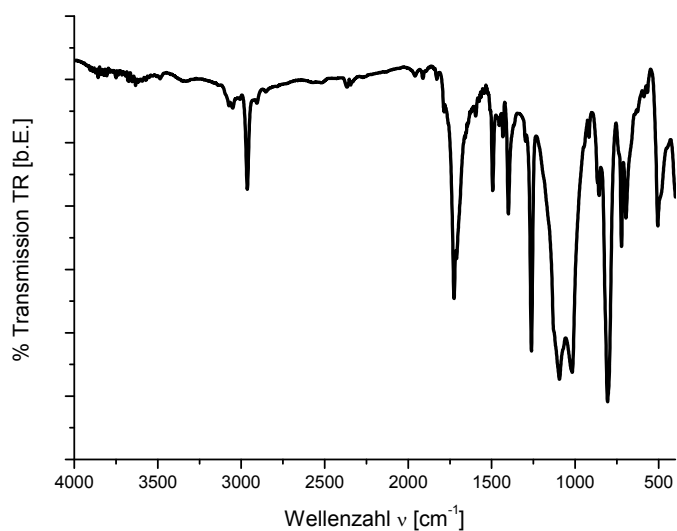


Abb. 176: FT-IR Spektrum von p-Pol-Leiter

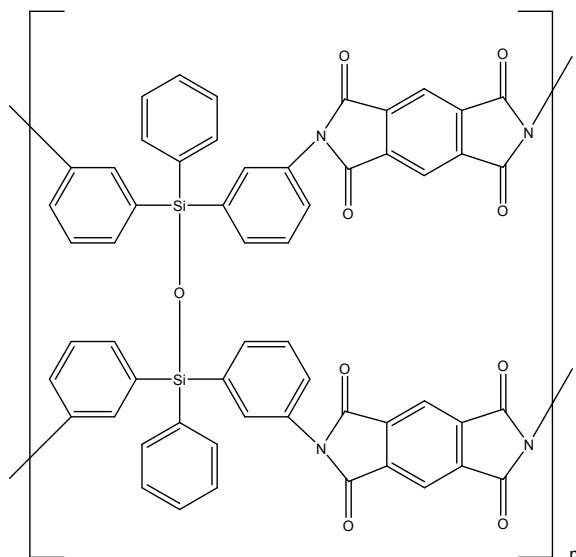
m-Pol-Leiter, gelbes Pulver:

Abb. 177: Struktur von m-Pol-Leiter

IR: ν (cm^{-1})= 1774 (m, Imid); 1721 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1435 (m, Si-C Phenyl); 1113 (s, Si-C Phenyl); 1070 (m, Si-O); 703 (m, Si-C Phenyl).

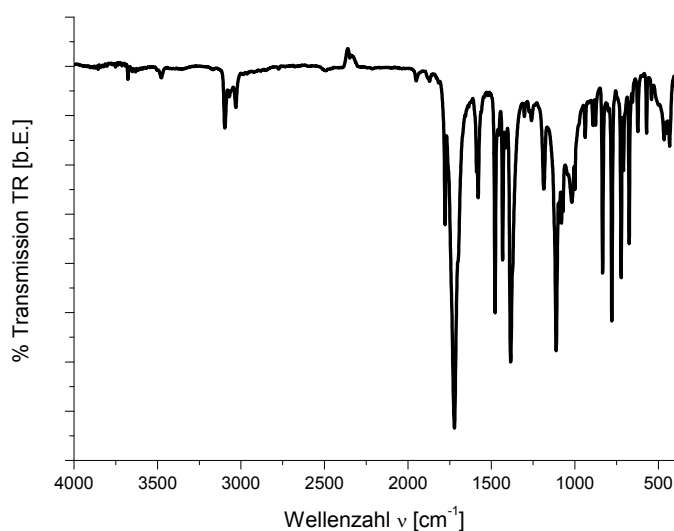


Abb. 178: FT-IR Spektrum von m-Pol-Leiter

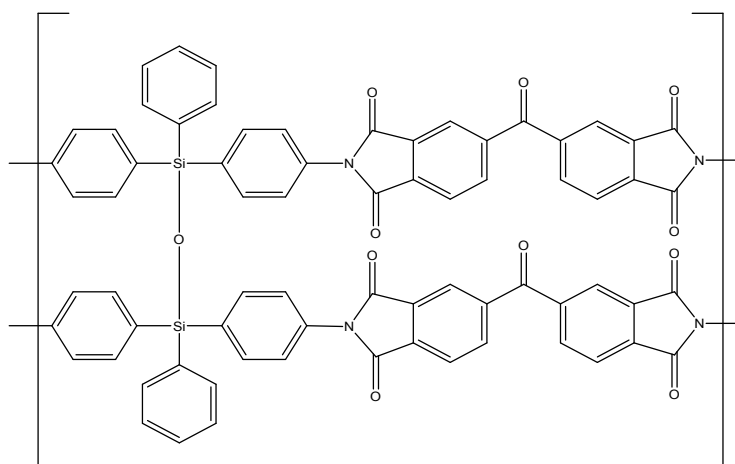
p-Phenopol-Leiter, gelbes Pulver:

Abb. 179: Struktur von p-Phenopol-Leiter

IR: ν (cm⁻¹)= 1781 (m, Imid); 1720 (s, -C=O); 1491 (m, Si-C Phenyl); 1120 (m, Si-C Phenyl); 1012 (m, Si-O); 710 (s, Si-C Phenyl).

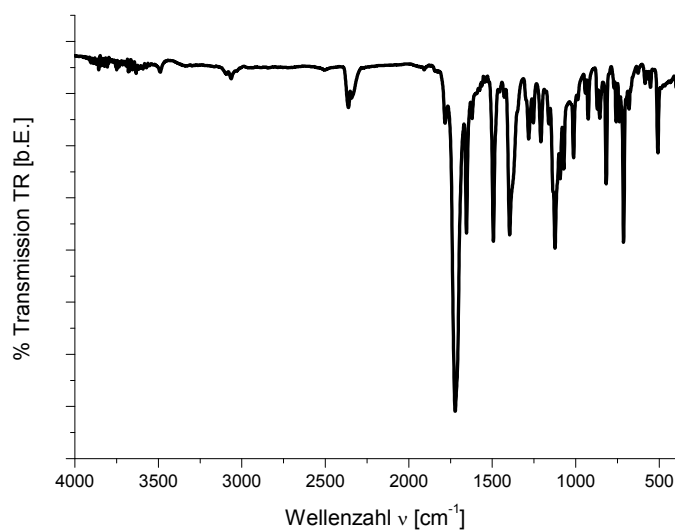


Abb. 180: FT-IR Spektrum von p-Phenopol-Leiter

EA: C=72.4%, H=4.1%, N=4.6%, O=14.3%, Si=4.6%.

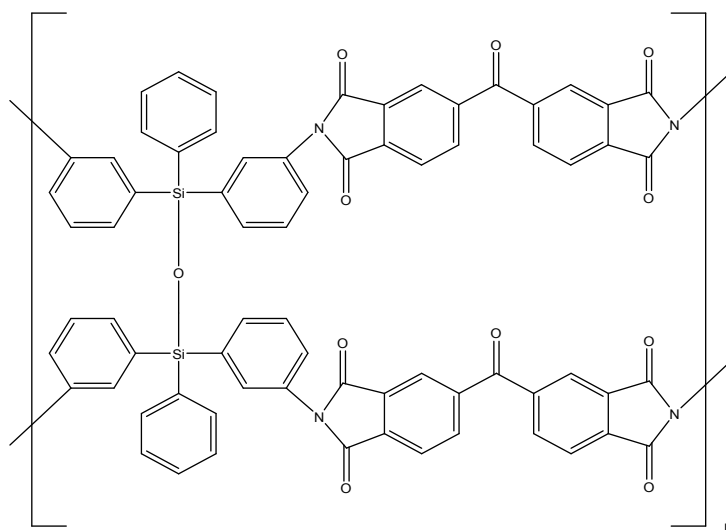
m-Phenopol-Leiter, weißes Pulver:

Abb. 181: Struktur von m-Phenopol-Leiter

IR: ν (cm^{-1})= 1779 (m, Imid); 1723 (s, $-\text{C}=\text{O}$); 1428 (m, Si-C Phenyl); 1130 (s, Si-C Phenyl); 1077 (s, Si-O); 697 (m, Si-C Phenyl).

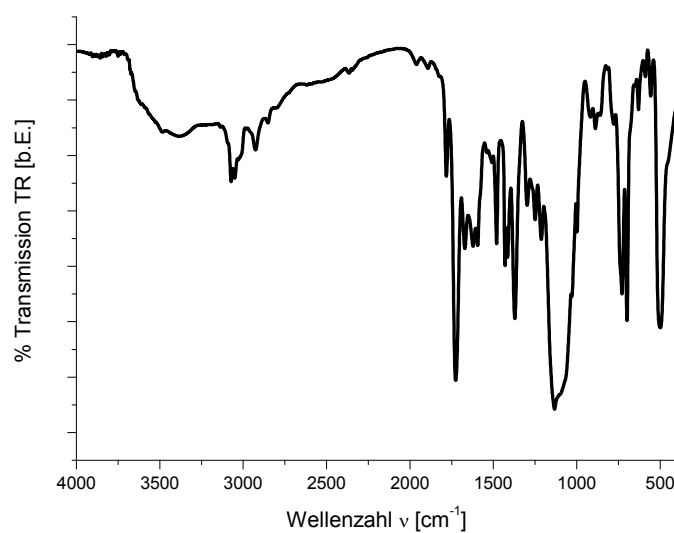


Abb. 182: FT-IR Spektrum von m-Phenopol-Leiter

p-Oxypol-Leiter, weißes Pulver:

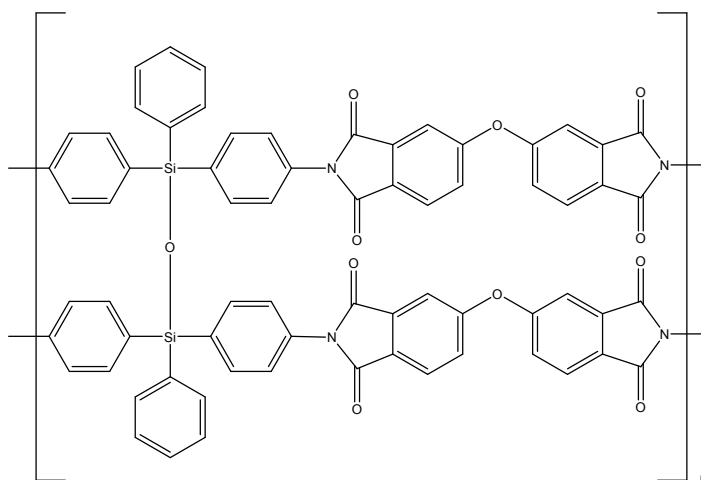


Abb. 183: Struktur von p-Oxypol-Leiter

IR: ν (cm⁻¹)= 1777 (m, Imid); 1723 (s, -C=O); 1430 (m, Si-C Phenyl); 1237 (m, C-O-C); 1130 (s, Si-C Phenyl); 1068 (s, Si-O); 697 (m, Si-C Phenyl).

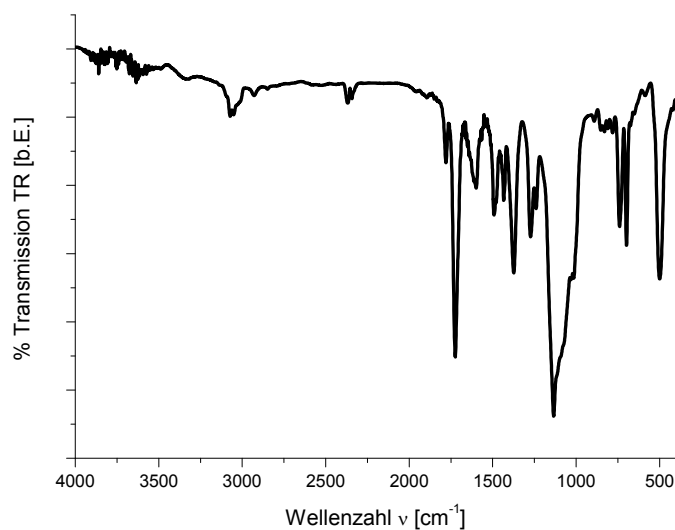


Abb. 184: FT-IR Spektrum von p-Oxypol-Leiter

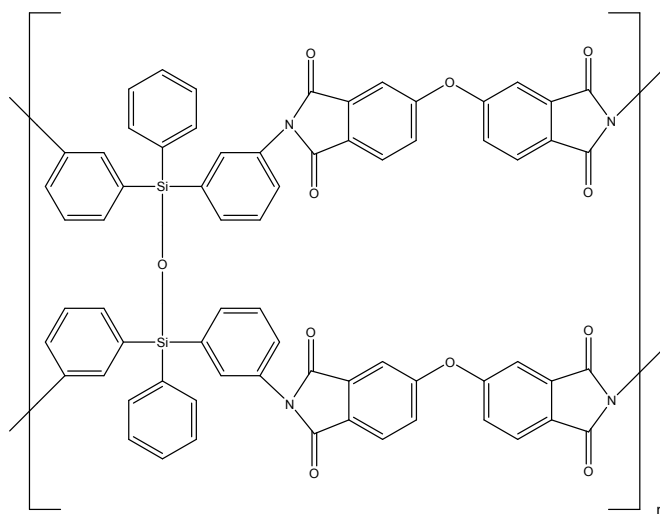
m-Oxypol-Leiter, weißes Pulver:

Abb. 185: Struktur von m-Oxypol-Leiter

IR: ν (cm⁻¹)= 1779 (m, Imid); 1718 (s, -C=O); 1428 (m, Si-C Phenyl); 1237 (m, C-O-C); 1133 (s, Si-C Phenyl); 1032 (m, Si-O); 697 (m, Si-C Phenyl).

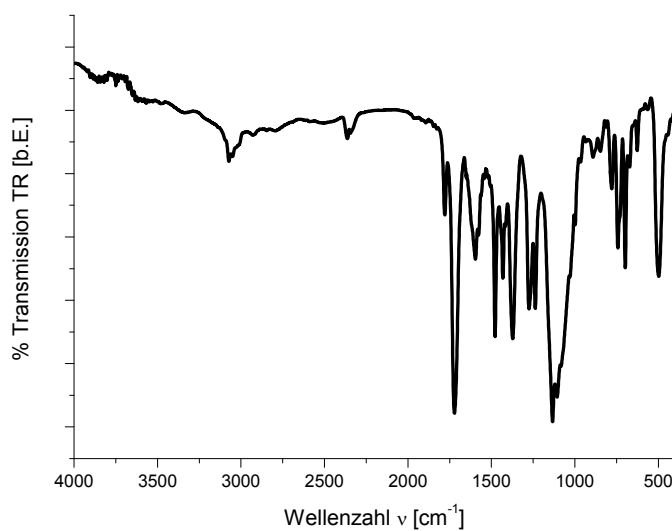


Abb. 186: FT-IR Spektrum von m-Oxypol-Leiter

9. Anhang 2: Sammlung der Röntgendiffraktogramme

Die Konformation der erhaltenen Zwischenprodukte, Monomere und Endpolymere werden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Dieser Anhang stellt der Sammlung der aufgenommenen Diffraktogramme dieser Verbindungen dar.

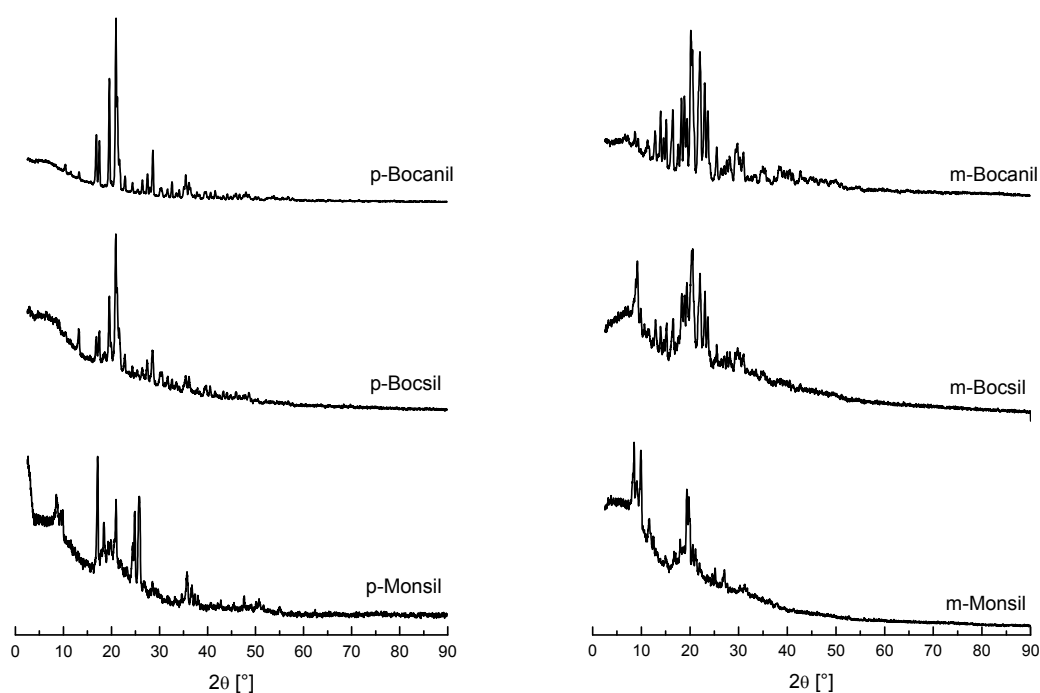


Abb. 187: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Silandiamine und der entsprechenden Zwischenprodukte

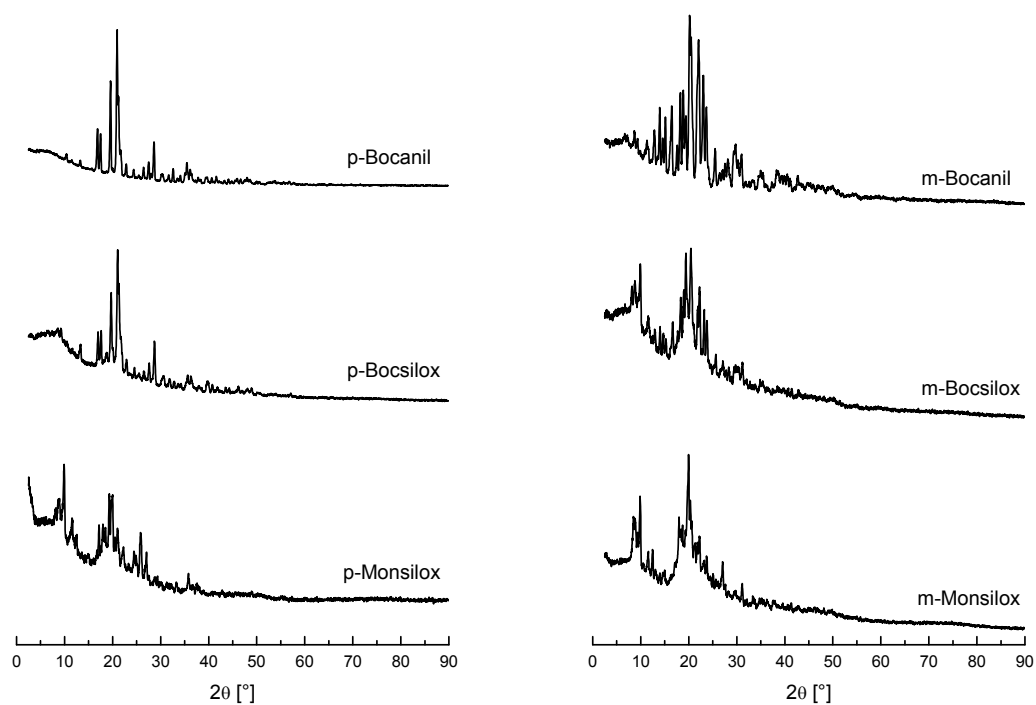


Abb. 188: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Siloxandiamine und der entsprechenden Zwischenprodukte

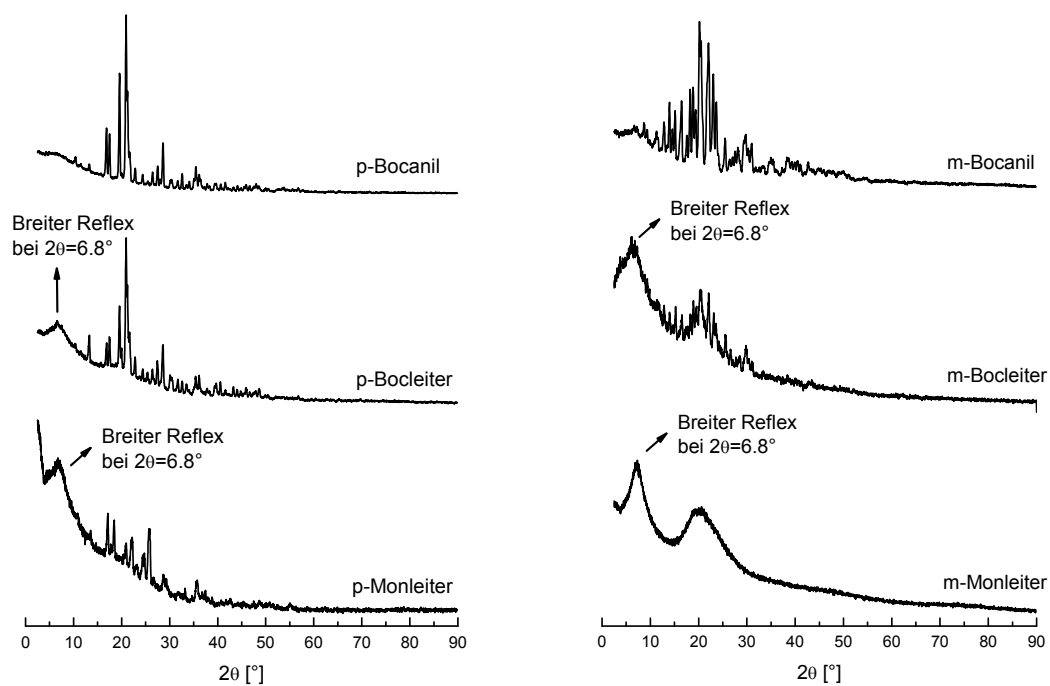


Abb. 189: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Disiloxantetraamine und der entsprechenden Zwischenprodukte

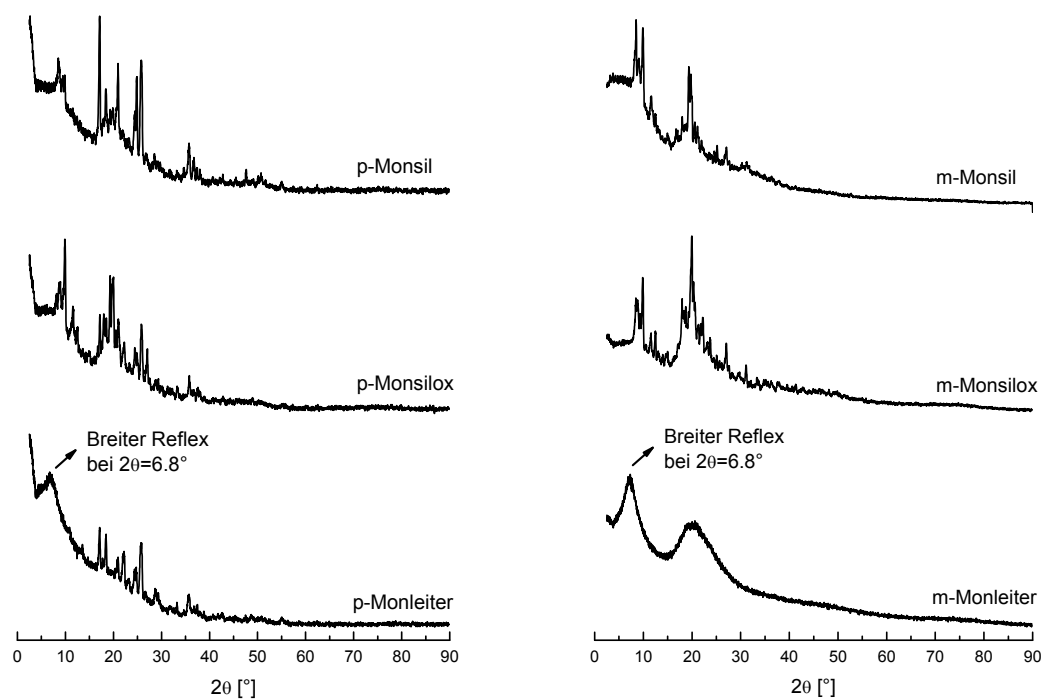


Abb. 190: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Si-basierte Monomere

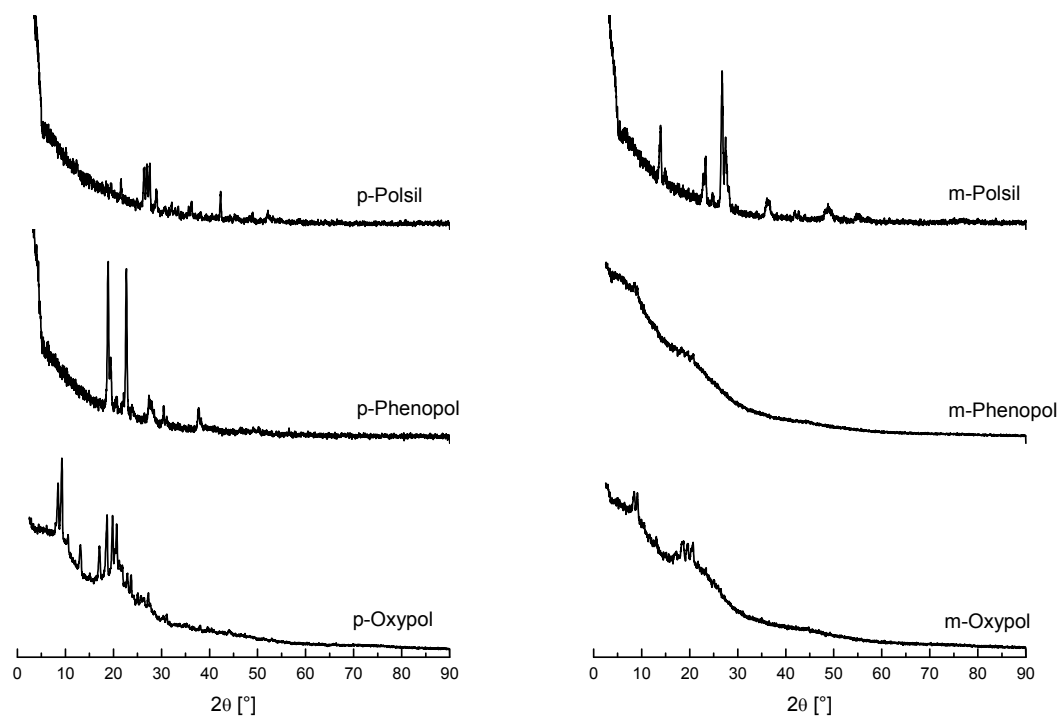


Abb. 191: Röntgendiffraktogramme der Monsil-basierten Polymere

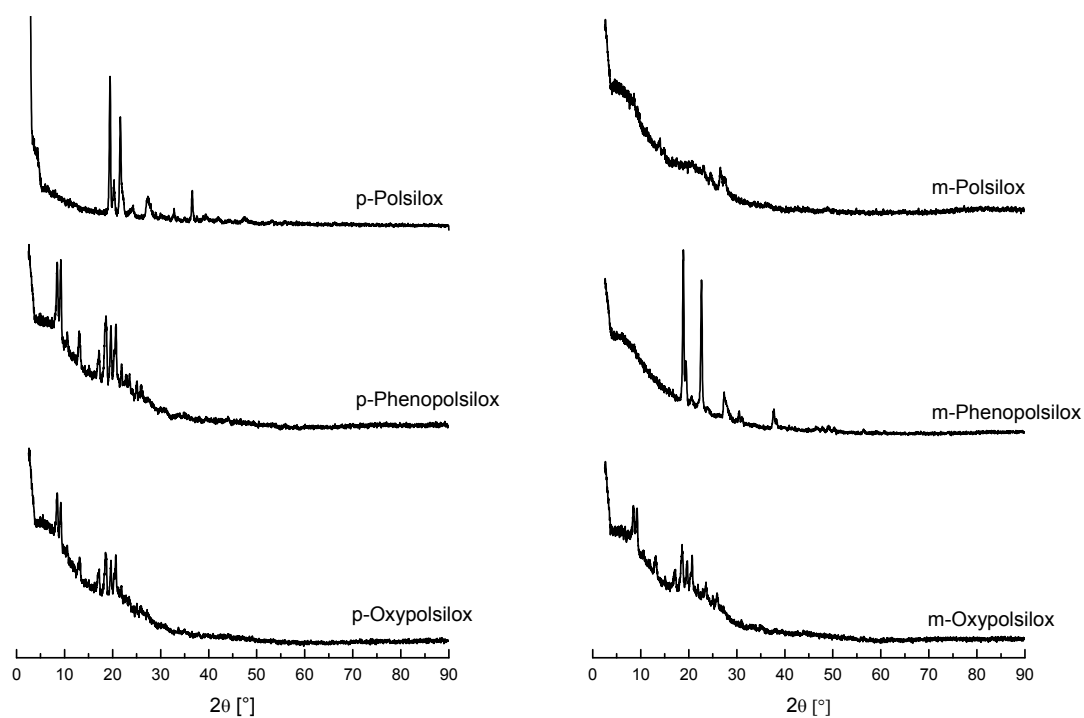


Abb. 192: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Monsilox-basierten Polymere

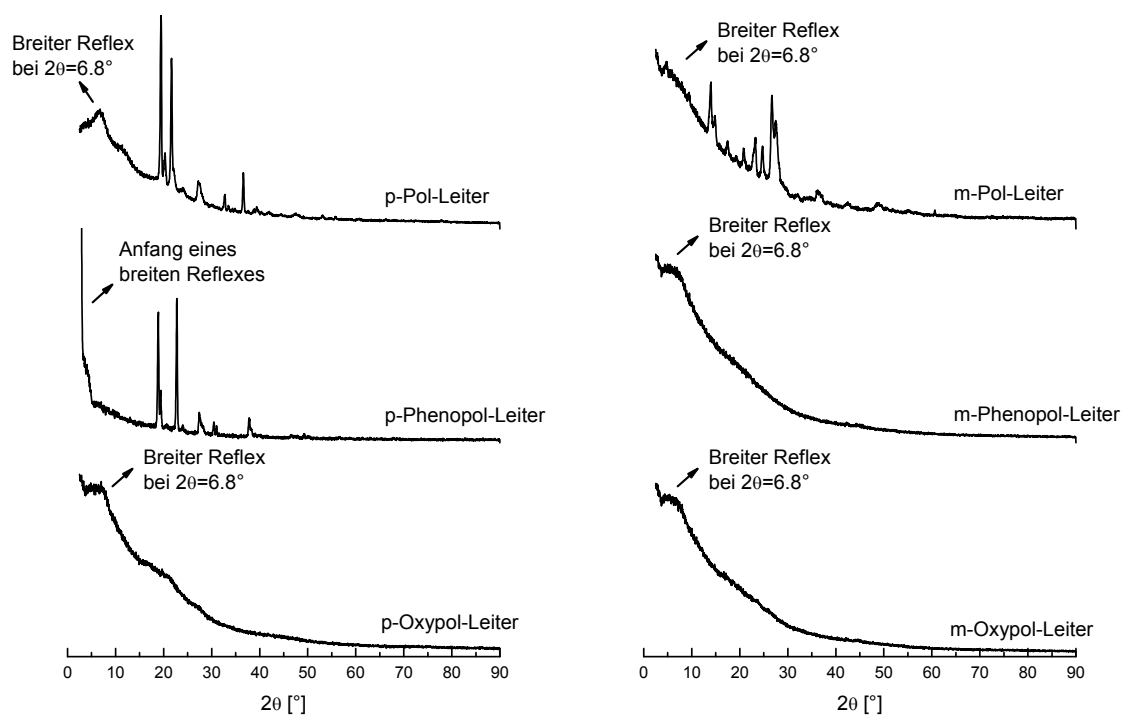


Abb. 193: Röntgendiffraktogramme der erhaltenen Monleiter-basierten Polymere

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ricardo Chavez
Wohnort: Niederramstädterstr. 65A, 64287 Darmstadt
Familienstand: ledig
Geburtsort: Mexiko Stadt
Geburtsdatum: 18.03.81
Staatsangehörigkeit: mexikanisch / deutsch

Berufliche Laufbahn

Seit 01.2010 Projekt Manager, Forschung und Entwicklung bei COTEC GmbH.

12.2006-12.2009 Promotion mit dem Thema: „Entwicklung thermoplastischer Si-basierter Polymere mit hoher thermischer Beständigkeit für die Herstellung von Bauteilen“ bei der Robert Bosch GmbH in Waiblingen (CR/APP4) und in Zusammenarbeit mit der TU Darmstadt.

08.2005-09.2005 Praktikum beim Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI) in Porto, Portugal. Das Praktikumsthema war: „Preparation methods of Nanoclay/Unsaturated Poly-ester Hybrids“.

02.2004-07.2004 Praktikum bei Hexcel Composites in Stade, Deutschland. Die Praktikumsthemen waren: „Optimization of a Resin Transfer Moulding Process“ und „Development of a new Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding Process for the production of carbon fibre reinforced polymer composites“.

08.2003-01.2004 Praktikum bei der Robert Bosch GmbH in Gerlingen Schillerhöhe, Deutschland. Das Praktikumsthema war: „Characterization of the rheological properties of a polymer composite material“.

Ausbildung

08.2004-11.2006 Joint Master Programme in Materials Science (EMMS) an der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) und in Zusammenarbeit mit der Aalborg Universität (Dänemark) und der Aveiro Universität (Portugal). Masterarbeit: „Development of Polyamide 12 Nanocomposites based on functionalized CNFs and CNTs: Morphology, mechanical, electrical, rheological, and thermal properties“.

04.2005-01.2006 Studiumsaufenthalt an der Aveiro Universität und Aalborg Universität.

08.2002-07.2003 Teilnahme an dem Austauschprogramm DAAD-ITESM an der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) im Studiengang Verfahrenstechnik. Diplomarbeit: „Mechanical and electrical properties of carbon nanofibre reinforced polymer composites“.

08.1999-05.2004 Studium
Chemiker mit der Spezialisierung in Polymer-Werkstoffen am Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (ITESM) in Monterrey, Mexiko.

Sonstiges

10.2008-06.2011 Vizepräsident der Erasmus Mundus Students and Alumni Association (EMA) (Studentische Organisation, die sich mit der kulturellen und wissenschaftlichen Zusammenarbeit zwischen der Europäischen Gemeinschaft und der Welt beschäftigt) in Brüssel (<http://www.em-a.eu>)

08.2004-08.2006 Erasmus Mundus Stipendium (European Union), um am Joint Master Programme in Materials Science teilzunehmen.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und früher noch keine Promotion versucht habe.

Ricardo Chavez

Darmstadt, den 18.07.2011